This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

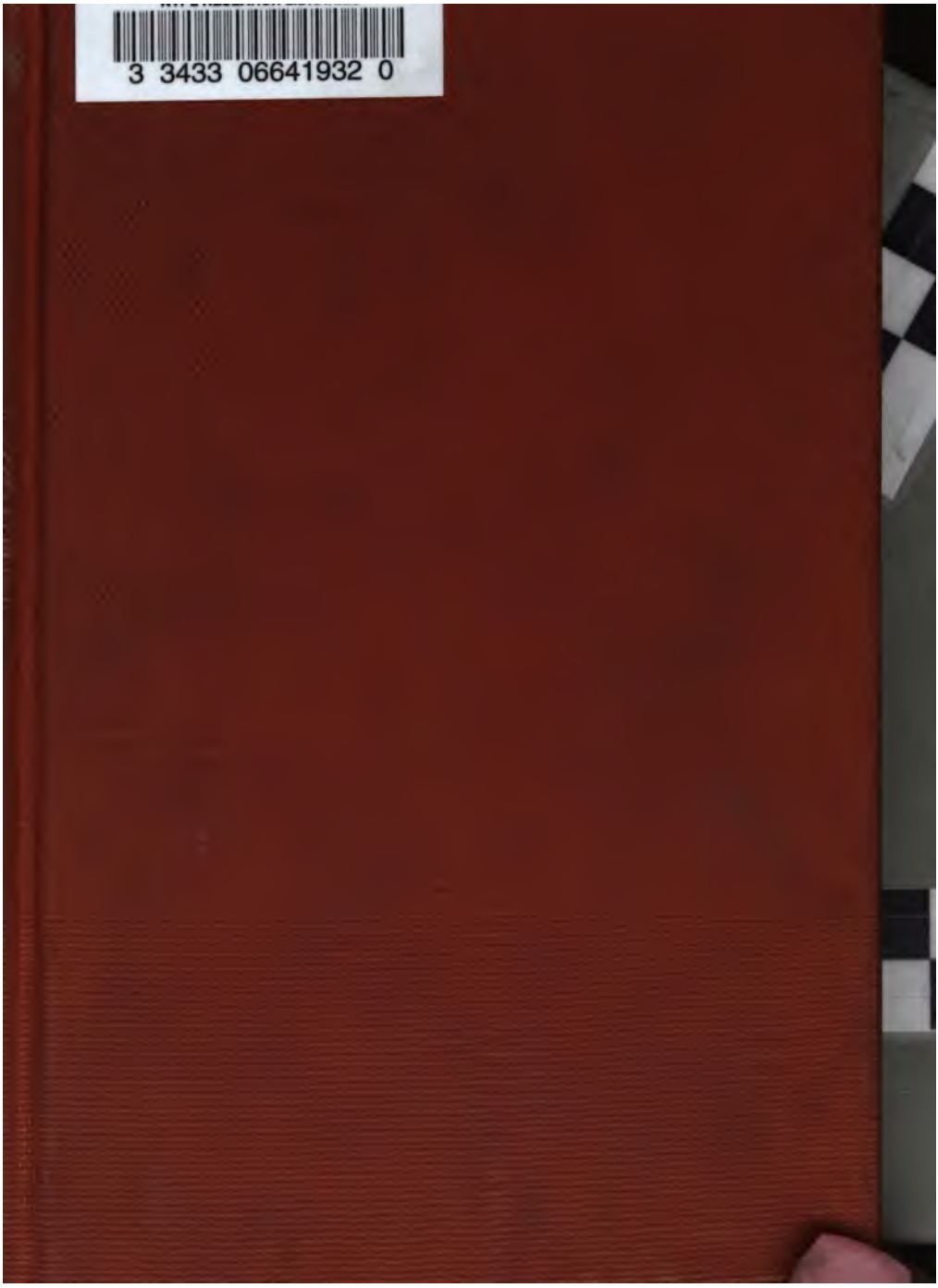
+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`


3 3433 06641932 0

MANUEL D'ÉLECTRO-CHIMIE

ET

D'ÉLECTRO-MÉTALLURGIE

Arcis-sur-Aube. — Imprimerie Léon FRÉMONT.

(I.C)
electro-metallurgy
(I.C)

MANUEL

D'ÉLECTRO-CHIMIE

ET

D'ÉLECTRO-MÉTALLURGIE

APPLICATIONS

ÉLECTRO-CHIMIQUES ET ÉLECTRO-THERMIQUES

PAR

H. BECKER

INGÉNIEUR - CHIMISTE - CONSEIL

Ancien directeur de l'*Usine d'Aluminium* de Saint-Michel (Savoie)

Avec 140 figures dans le texte et 2 planches

PARIS

LIBRAIRIE SCIENTIFIQUE ET INDUSTRIELLE

J. FRITSCH, ÉDITEUR

30, RUE DRAGON, 30

1898

THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY
93234
ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS.
1898

INTRODUCTION

L'Electro-Chimie, à peine née d'hier, étend de jour en jour davantage son champ d'action. Elle est, au dire de beaucoup, et non sans raison, la chimie de l'avenir.

L'idée était donc toute donnée de réunir et de grouper les principaux procédés électrolytiques et électro-thermiques exploités industriellement ou qui ont été expérimentés sur une assez grande échelle. Nous avons laissé de côté aussi bien ceux qui ne brillent que sur le papier, que ceux qui, sous une autre forme, ne sont que la répétition de procédés déjà mentionnés. En un mot, notre but a été de faire un manuel à la portée de tous ceux qui s'intéressent à l'électro-chimie et à l'électro-métallurgie.

La classification suivante nous paraît répondre à ce but.

PRÉLIMINAIRES. — *Aperçu général de l'électricité, suivi de renseignements sur les dynamos, de quelques mots sur la chimie et la thermo-chimie, et d'un exposé sur les piles hydro-électriques, les accumulateurs, la séparation électrolytique des principaux éléments, etc.*

PREMIÈRE PARTIE. — *Les chapitres relatifs à l'exploitation des effets chimiques du courant électrique : L'extraction de l'aluminium, du magnésium, du sodium ; l'affinage du cuivre, du plomb, de l'argent, etc., le traitement électrolytique des minerais de cuivre, d'or, d'argent, de zinc, d'antimoine et de nickel ; la préparation de divers produits chimiques, tels que la soude, les hypochlorites et les chlorates ; le blanchiment des tissus et des* pâtes à papier ;

la désinfection des eaux d'égouts et résiduaires, et enfin l'analyse électro-chimique.

DEUXIÈME PARTIE. — *Les chapitres relatifs à l'utilisation des effets thermiques du courant électrique : La fonte des métaux; la soudure des métaux; le chauffage des moulages métalliques; la transformation du carbone en graphite; la fabrication du carborundum, du corindon, des rubis et du carbure de calcium.*

Un chapitre sur l'application de l'effluve électrique, la préparation et l'emploi de l'ozone termine le volume.

Parmi les ouvrages et revues que nous avons consultés et utilisés, nous devons mentionner :

Le Manuel d'Electricité industrielle, *de C. Tainturier*[1], Le Formulaire physico-chimique, *de D. Tommasi*[1], *l'*Electro-Chemistry *et* The art of electrolytic separation of métals, *de G. Gore;* les ouvrages *de MM. J. W. Urquhart, Watt, Walter M. Millan, G. Langbein, Bonney, H. Fontaine, F. Vogel et Adelbert Rossing, Blas, Ponthière, etc.;* L'Eclairage électrique, Le Bulletin de la Société internationale des Electriciens, The Electrician, Industries, Engeneering, The Journal of Franklin Institute, Aluminium and Electrolysis, *etc., etc.*

Des renseignements précieux nous ont aussi été fournis par MM. E. G. Acheson, L. Hulin, Castner, Street, Siemens et Halske, et d'autres encore. Qu'il nous soit permis d'adresser ici à tous nos plus vifs remerciements.

H. BECKER.

Paris, le 15 Septembre 1897.
5, RUE GUY-PATIN.

(1) J. Fritsch, éditeur, Paris.

MANUEL

D'ÉLECTRO-CHIMIE ET D'ÉLECTRO-MÉTALLURGIE

CHAPITRE PREMIER

PRINCIPES GÉNÉRAUX

COURANT ÉLECTRIQUE

Un courant électrique peut avoir trois causes : il peut être dû à un phénomène chimique, thermique ou dynamique.

Lorsqu'on place séparément dans de l'eau additionnée d'acide sulfurique une plaque de zinc et une plaque de cuivre, et qu'on relie celles-ci, en dehors du liquide, par un fil métallique, ce dernier est traversé par un courant. Pour le constater, il suffit d'en approcher une aiguille aimantée, car celle-ci dévie de sa position.

Si l'on soude aux deux extrémités d'un barreau de bismuth une lame de cuivre et que l'on chauffe une des soudures, on constate un courant qui va du bismuth au cuivre à travers la soudure la plus chaude.

Enfin, lorsqu'on approche ou éloigne un aimant d'un fil métallique formant un circuit fermé, il se produit dans ce fil un courant.

Tout courant nécessite une dépense de chaleur ou de travail.

Le courant provient d'une force appelée force *électromotrice*. On nomme *différence de potentiel* la différence de niveau électrique entre deux points appelés *pôle positif* et *pôle négatif*. La différence de potentiel est la cause de

l'écoulement du courant électrique entre deux points d'un circuit. Le courant électrique, en s'écoulant dans un fil métallique, éprouve une *résistance* plus ou moins grande, selon les dimensions et la nature du fil. *L'intensité* du courant est représentée par le quotient de la quantité d'électricité traversant le conducteur, et par le temps qu'elle met à le traverser. L'intensité est la même dans tous les points du circuit.

Loi d'Ohm. — *L'intensité d'un courant est proportionnelle à la force électromotrice et inversement proportionnelle à la résistance du circuit.* Soit I l'intensité, E la force électromotrice, R la résistance, la loi d'Ohm peut s'écrire :

$$I = \frac{E}{R}$$

R étant la résistance du circuit seul, on fait souvent intervenir dans les calculs la résistance r d'une pile ou d'une machine faisant partie du circuit. L'expression devient alors

$$I = \frac{R}{E+r}$$

Courants dérivés. — Si à deux points A C d'un fil P N parcouru par un courant électrique, on attache un autre fil A B C, le courant allant de P à N trouvant en A deux voies, se divisera. La partie du courant qui passera par A B C est nommée *courant dérivé.*

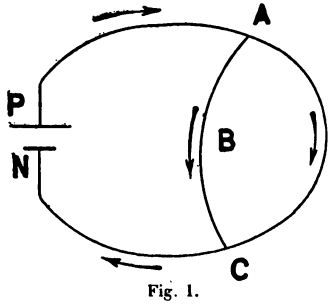


Fig. 1.

La somme des quantités d'électricité qui traversent les fils A B C et A C pendant un temps déterminé, est égale à la quantité d'électricité qui passe dans le même temps la partie non divisée. En désignant par

i et i' les intensités du courant dans les fils A C et A B C, et par I l'intensité du courant primitif, on doit nécessairement avoir

$$I = i + i.$$

Et si l'on désigne par R la résistance du fil A C, par R' celle du fil A B C, et par E la différence de potentiel entre A C on obtiendra, en appliquant la loi d'Ohm :

$$E = Ri = R'\, i'$$

d'où l'on tire :

$$\frac{i}{i'} = \frac{R'}{R}$$

C'est-à-dire que les intensités dans les deux fils A C et A B C sont en raison inverse de leurs résistances.

RÉSISTANCES, CONDUCTEURS ET ISOLANTS

Résistance d'un conducteur. — L'expérience a démontré que la résistance d'un conducteur varie avec sa *longueur*, sa *section* et sa *nature*.

1° *La résistance d'un conducteur est proportionnelle à sa longueur L.*

2° *Elle est inversement proportionnelle à sa section S.*

3° *Elle est proportionnelle à un facteur* ρ *dépendant de la nature physique du corps dont est composé le conducteur et qu'on appelle sa résistivité ou résistance spécifique.*

On a ainsi :

$$R = \rho \frac{L}{S}$$

La résistivité d'un corps se mesure en Ohms-centimètre, c'est-à-dire qu'on indique en Ohms la résistance que présente un centimètre cube de ce corps entre deux de ses faces parallèles.

Conductibilité. — La *conductibilité* d'un corps est l'in-

verse de sa résistance spécifique. En la représentant par le facteur V on aura pour sa valeur

$$V = \frac{1}{\rho}$$

On a appelé *conductance* l'inverse de la résistance. Soit R la résistance, G la conductance, sa valeur sera

$$G = \frac{1}{R}$$

La conductibilité d'un métal est influencée par sa pureté. La résistivité d'un alliage est supérieure à celle des métaux qui le composent. Les métaux écrouis sont moins conducteurs que les métaux recuits.

Les corps non-métalliques présentent généralement une résistance beaucoup plus grande que les métaux.

Isolants. — Aux substances qui possèdent une grande résistivité on a donné le nom d'*isolants*. Les isolants les plus employés sont la gutta-percha, le caoutchouc, la paraffine, le verre, le mica, etc.

La résistance spécifique de ces substances varie avec les conditions dans lesquelles elles se trouvent.

ACTIONS THERMIQUES DES COURANTS

Lorsqu'on fait passer un courant électrique dans un conducteur, il y a production de chaleur. La loi de ce phénomène a été donnée par Joule. Elle est formulée ainsi : *La chaleur dégagée par le passage d'un courant à travers un conducteur est proportionnelle à la résistance de ce dernier, au carré de l'intensité et au temps pendant lequel passe le courant.* Soit W la chaleur, R la résistance, I l'intensité et t le temps, on aura :

$$W = R\, I^2\, t$$

En représentant par E la différence de potentiel entre les deux extrémités de la résistance, on aura :

$$W = E\ I\ t = \frac{E^2}{R}\ t.$$

Nous avons vu plus haut que la quantité d'électricité fournie en un temps t est proportionnelle à l'intensité du courant et au temps. Soit Q cette quantité, on aura :

$$Q = I\ t.$$

La loi de Joule pourra donc aussi s'écrire :

$$W = Q\ E.$$

UNITÉS ÉLECTRIQUES PRATIQUES

Les unités électriques pratiques sont dérivées d'un système général d'unités absolues, appelé *système centimètre, gramme, seconde*, par abréviation C. G. S. dans lequel l'unité de longueur est le centimètre, l'unité de temps : la seconde, et l'unité de masse : le gramme.

On a adopté :

Pour unité de résistance : L'OHM. — C'est la résistance à 0° T d'une colonne de mercure ayant un millimètre carré de section et 106 centimètres de hauteur; ou, encore, la résistance d'un fil de cuivre, chimiquement pur et recuit, de 48,64 mètres de longueur et d'un diamètre égal à un millimètre, ayant par conséquent une section de 0,7854 millimètre carré. Enfin, c'est aussi la résistance d'un fil de fer de 100 mètres de longueur et de 4 millimètres de diamètre;

Pour unité d'intensité : L'AMPÈRE. — L'ampère représente le courant constant qui, en traversant une solution aqueuse de nitrate d'argent, dépose ce dernier métal à raison de

0,00118 gramme par seconde. Il correspond au débit d'un coulomb;

Pour unité de quantité : LE COULOMB. — Celui-ci est la quantité d'électricité fournie pendant une seconde, lorsque l'intensité du courant est de 1 ampère;

Pour unité de capacité : LE FARAD. — Le farad est la capacité d'un conducteur chargé au potentiel de 1 volt avec 1 coulomb;

Pour unité de puissance : LE WATT, qui est la puissance d'un courant dont l'intensité est un ampère pour une différence de potentiel de 1 volt; et enfin,

Pour unité de travail : LE JOULE. — C'est le travail produit par 1 coulomb sous une différence de potentiel de 1 volt.

Lorsque ces unités sont trop grandes ou trop petites par rapport aux quantités mesurées, on utilise des multiples et sous-multiples, qui sont exprimés par les préfixes connus :

Méga	pour	1.000.000	unités.
Myria	»	10.000	»
Kilo	»	1.000	»
Hecto	»	100	»
Déca	»	10	»
Déci	pour	0.1	unité.
Centi	»	0.01	»
Milli	»	0.001	»
Micro	»	0.000001	»

On représente ces multiples et sous-multiples par un nombre affecté d'un exposant qui indique par quelle puissance de 10 ce nombre doit être multiplié ; ainsi 100 sera représenté par 10^2 et 0,01 par 10^{-2}, etc.

Unités diverses. — Le *kilogrammètre* est le travail produit par un poids de 1 kilogramme tombant de 1 mètre de *hauteur.*

Le *cheval vapeur*, vaut 75 kilogrammètres par seconde; 1 cheval-heure = 75 × 3,600 = 270,000 kilogrammètres.

La *calorie* est la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1 degré centigrade la température d'un kilogramme d'eau.

La quantité de travail qu'il faut dépenser pour produire 1 calorie est égale à 425 kilogrammètres. Réciproquement, en dépensant 1 calorie on produit 425 kilogrammètres.

MAGNÉTISME

Tout corps capable d'attirer le fer est un *aimant*. On appelle *magnétisme* tout ce qui concerne les propriétés des aimants. Ces derniers se divisent en trois classes.

1° *Les aimants naturels*. — Le magnétite ou oxyde de fer magnétique : $Fe^3 O^4$.

2° *Les aimants artificiels*. — L'acier trempé ou comprimé auquel on a communiqué une aimantation soit par contact avec un aimant, soit par un courant électrique.

3° *Les électro-aimants*. — Fer doux aimanté par un courant électrique. Les électro-aimants ne jouissent des propriétés magnétiques que temporairement, c'est-à-dire que pendant le passage du courant.

Un aimant est constitué par au moins deux pôles. La ligne qui joint ces deux pôles de l'aimant est appelé l'*axe magnétique*.

Un barreau aimanté posé horizontalement sur un pivot ou suspendu par son centre de gravité à un fil, s'oriente toujours de la même façon.

Le pôle qui se dirige invariablement vers le nord prend le nom de pôle nord et est désigné par la lettre N. Le pôle opposé, dirigé par conséquent vers le sud, est nommé pôle sud. Il est représenté par un S.

On appelle *magnétiques* ou *paramagnétiques* les corps qui

sont attirés par l'aimant, et *diamagnétiques* ceux qui sont repoussés par lui. Parmi les premiers nous devons citer le fer, le nickel et le colbat, et parmi les derniers, le cuivre, le bismuth, l'antimoine, etc.

Deux pôles de même nom se repoussent, deux pôles de nom différent s'attirent.

Champ magnétique. — Le *champ magnétique* est l'espace qui se trouve sous l'influence d'un aimant. Si, au moyen d'un petit tamis, on répand de la limaille de fer sur une feuille de papier tendue au-dessus d'un aimant, la limaille de fer se répartit, en suivant certaines courbes, sur un espace déterminé. Cette expérience prouve que l'aimant n'agit pas au delà d'une certaine distance, et que sa force ne se fait pas sentir uniformément sur tous les points soumis à son influence.

Lignes de force. — Une ligne de force est une tangente en chaque point à la direction de la force qui y passe. Les lignes de force d'un champ magnétique sont représentées par les courbes, suivant lesquelles se répartit la limaille de fer dans l'expérience indiquée.

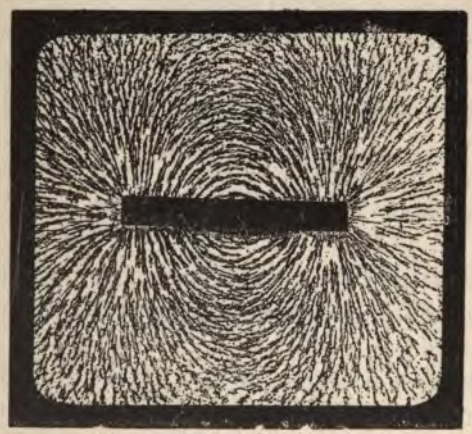


Fig. 2. — Lignes de force d'un aimant.

Il est à remarquer que plus l'intensité du champ magnétique est grande, plus les lignes formées par la limaille sont rap-

prochées les unes des autres. Aussi admet-on que l'intensité du champ magnétique, en un point, est proportionnée au nombre des lignes de force qui y passent. On considère comme *positives* les lignes de force magnétique qui vont du pôle *nord* au pôle *sud*, et comme *négatives* celles qui suivent une direction inverse.

ÉLECTRO-MAGNÉTISME

Action réciproque des courants et des aimants. — Règle d'Ampère. — Lorsqu'on fait passer un courant électrique dans un conducteur placé près d'une aiguille aimantée, celle-ci dévie de sa position d'équilibre et tend à se mettre en croix avec le courant. Le pôle nord de l'aiguille dévie toujours du côté gauche du courant. Supposez un observateur couché sur le fil conducteur en regard de l'aiguille et placé de telle sorte que le courant lui entre par les pieds et lui sorte par la tête. En ce cas la gauche de l'observateur sera la gauche du courant.

On peut multiplier l'action du courant sur l'aiguille en plaçant cette dernière au centre d'un cadre en bois sur lequel on enroule un grand nombre de fois, et toujours dans le même sens, un fil de cuivre recouvert de soie, de manière à isoler les tours de spire les uns des autres. Les galvanomètres ou appareils destinés à mesurer les courants sont tous basés sur ce principe.

De l'aimant au courant il y a une action réciproque. En effet, lorsqu'on approche un aimant d'un circuit mobile traversé par un courant, le circuit se meut et tend à se mettre en croix avec l'aimant.

Système astatique. — En réunissant à une aiguille aimantée une seconde aiguille, disposée parallèlement, mais en sens

contraire, de sorte que les pôles de nom différent soient superposés, on neutralise l'influence exercée par la terre. Comme les deux aiguilles ont le même degré d'aimantation et la même grandeur, les actions des pôles de la terre se trouvent neutralisées, quelle que soit l'orientation des aiguilles. On appelle cette disposition : *système astatique.*

ÉLECTRO-DYNAMIQUE

Ampère fut conduit par l'ensemble des phénomènes électromagnétiques à la découverte d'une série d'actions, celles des courants sur les courants.

Ces phénomènes, dont l'ensemble et l'étude constituent

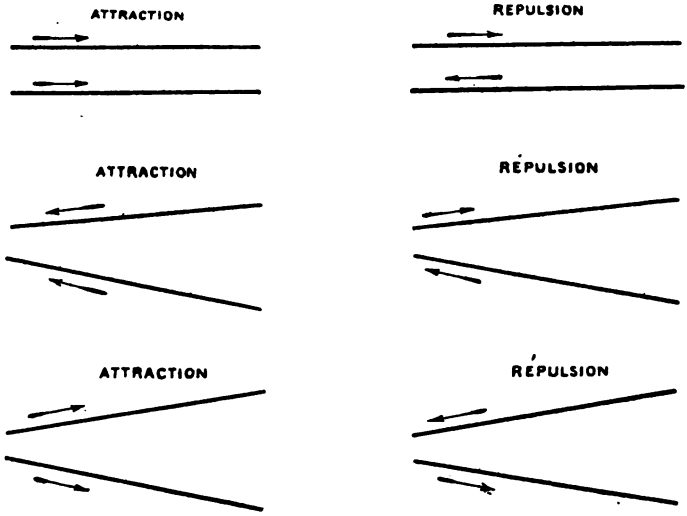


Fig. 3.

l'électro-dynamique, sont interprétés d'après les trois principes suivants :

1° Principe des courants parallèles;

2° *Principe* des courants angulaires;

3° Principe des courants sinueux;

Les lois d'Ampère sont :

1° Deux courants parallèles de même sens s'attirent;

2° Deux courants parallèles, de sens contraire, se repoussent;

3° Deux courants non-parallèles s'attirent quand ils s'approchent ou s'éloignent ensemble de leur point de croisement. Ils se repoussent quand l'un s'en approche, tandis que l'autre s'en éloigne;

4° La force qui s'exerce entre deux courants rectilignes parallèles est égale au produit des intensités des courants par leur longueur, divisé par le carré de leur distance;

5° Deux portions d'un même courant se repoussent;

6° Un courant sinueux produit le même effet qu'un courant rectiligne terminé aux mêmes extrémités.

SOLÉNOÏDES

Une série de courants circulaires parallèles constitue un solénoïde. Le solénoïde ordinaire est composé d'un fil de cuivre recouvert de soie et enroulé en hélice.

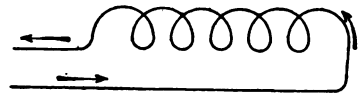


Fig. 4.

Le fil est ensuite ramené parallèlement à l'axe de l'hélice, de manière à ce qu'il soit rigoureusement égal à la somme des projections des spires de l'hélice sur son axe. Un solénoïde est assimilable à un aimant. Sous l'influence de la terre il s'oriente dans la direction N S. — L'extrémité tournée vers le nord s'appelle pôle nord; c'est celui par lequel, regardé par une extrémité, le courant circule en sens inverse de celui de la rotation de l'aiguille d'une montre.

Les pôles de même nom de deux solénoïdes se repoussent,

ceux de nom contraire s'attirent. Les pôles semblables d'un solénoïde et d'un aimant se repoussent; ceux de nom contraire, d'un aimant et d'un solénoïde s'attirent. Un solénoïde mobile sollicité par un courant tend à se placer en croix avec ce dernier.

CHAMP DU AU COURANT OU CHAMP GALVANIQUE

Un courant crée autour de lui un champ identique au champ constitué par un aimant.

Pour un conducteur rectiligne les lignes de forces sont des cercles concentriques à l'axe du conducteur. Lorsqu'on regarde l'extrémité par où entre le courant (+) le sens des lignes de force est celui des aiguilles d'une montre. Les lignes de force d'un champ galvanique ont les mêmes propriétés que celles d'un champ magnétique.

Aimantation par les courants. — Lorsqu'on enroule en hélice sur un tube de verre un fil de cuivre revêtu d'un isolant, et que l'on place dans l'intérieur de ce tube un barreau de fer doux, il suffit de faire passer le courant dans le fil pour que le fer s'aimante instantanément.

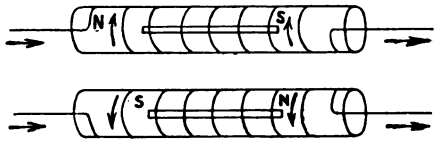


Fig. 5.

Les courants moléculaires du fer s'orientent dans le même sens que ceux des spires de l'hélice. L'aimant présente un pôle nord à la gauche du courant qui traverse l'hélice et un pôle sud à sa droite. L'aimantation disparaît aussitôt que le courant est interrompu.

Electro-aimant. — Pour constituer un électro-aimant, il faut prendre du fer doux sans aucune force coercitive. On choisit donc le fer le plus pur; le fer au bois est indispensable. On donne aux barreaux la forme voulue, puis on les recuit

plusieurs fois, et l'on termine le travail à la lime et non au marteau, car l'écrouissage communique une force coercitive même au fer le plus pur. Lorsque l'électro-aimant est formé par un barreau rectiligne entouré d'une bobine, on le désigne sous le nom d'électro-aimant droit. Généralement on courbe le barreau de fer doux en forme de fer à cheval, et l'on place les deux extrémités dans deux bobines en matière isolante, sur lesquelles on enroule le fil métallique recouvert de soie. On enroule d'abord ce dernier sur l'une des bobines, puis quand le nombre de tours convenable est fait, on le passe sur l'autre bobine sans en envelopper l'espace intermédiaire entre les deux bobines. Le fil doit être enroulé sur la seconde bobine, de manière à ce que la nouvelle hélice soit comme la continuation de la première, afin que le courant qui circule dans le fil agisse dans toutes les parties pour faire naître un pôle nord à l'un des bouts du barreau, qu'on suppose redressé, et un pôle sud à l'autre extrémité.

Le courbage d'un barreau en forme de fer à cheval peut donner lieu à une force coercitive ; aussi préfère-t-on, le plus souvent, réunir par une traverse en fer doux deux barreaux parallèles. Lorsque l'électro-aimant doit exercer une attraction sur une pièce de fer doux, cette dernière est désignée sous le nom *d'armature*.

Magnétisme rémanent. — Le fer doux d'un électro-aimant conserve souvent après interruption du courant une aimantation très faible. Ce phénomène provient de ce que le fer, n'étant pas parfaitement pur, conserve une certaine force coercitive entretenant l'aimantation après l'arrêt du courant. Cette aimantation est appelée *magnétisme rémanent*. Le même phénomène peut aussi se présenter lorsque l'électro-aimant est en contact avec son armature. Cette dernière s'aimante par influence et réagit sur le fer doux de l'électro-

aimant en y maintenant deux pôles contraires. Cette aimantation persiste tant que dure le contact. On cherche donc à éviter ce dernier en interposant entre l'armature et les pôles une feuille d'une matière isolante, ou en forçant à l'aide d'un mécanisme l'armature de s'arrêter à une certaine distance de l'électro-aimant.

Hystérésis. — En soumettant un morceau de fer à l'influence d'un champ, variant de 0 à une intensité quelconque, et de cette dernière à 0, l'induction magnétique pour les mêmes intensités du champ ne sera pas la même pendant la période descendante que pendant la période ascendante. La désaimantation subira un retard qui est appelé *hystérésis*. Ce retard correspond à une production de chaleur et, par conséquent, à une perte d'énergie.

INDUCTION ÉLECTRIQUE

Phénomènes généraux. — Supposons un circuit conducteur fermé et placé dans le voisinage d'un courant : si l'on vient à modifier l'intensité de ce dernier, le circuit conducteur fermé est traversé par un courant de durée égale à la variation de l'intensité du courant. Ce phénomène est désigné sous le nom d'*induction*. Le courant qui le produit se nomme *inducteur*, et le courant engendré *l'induit*. — Le circuit traversé par l'inducteur est dénommé *circuit primaire*, et celui parcouru par l'induit : *circuit secondaire*. — Le courant induit est *direct* lorsqu'il a même sens que le courant inducteur, et il est *inverse*, lorsqu'il est de sens contraire au courant inducteur. Un aimant produit des phénomènes semblables.

La découverte des courants d'induction a été faite par Faraday, en 1831. Ce savant a exposé les lois suivantes :

Induction par les courants. — 1° Un courant qui commence, développe dans un circuit conducteur voisin un cou-

rant induit inverse, c'est-à-dire de sens contraire au courant inducteur.

2° Un courant qui finit, engendre dans un circuit conducteur voisin un courant induit direct, c'est-à-dire de même sens que le courant inducteur.

3° Un courant augmentant d'intensité donne lieu à un courant induit inverse.

4° Un courant diminuant d'intensité développe un courant induit direct.

5° Un courant s'approchant d'un circuit y détermine un courant induit inverse.

6° Un courant qui s'éloigne d'un circuit, engendre un courant induit direct.

Induction par un aimant. — Cette induction, nommée aussi aimantation magnétique, est soumise aux lois qui suivent :

1° Un aimant qui commence, qui s'approche ou qui augmente d'intensité, engendre dans un circuit conducteur voisin un courant induit inverse de celui du solénoïde auquel l'aimant peut être assimilé.

2° Un aimant qui finit, qui s'éloigne ou qui diminue d'intensité développe dans un circuit conducteur voisin un courant induit direct.

Loi de Lenz. — Tous les phénomènes d'induction sont compris dans la loi générale énoncée comme suit par le physicien russe Lenz : Lorsqu'un circuit conducteur fermé se déplace dans le voisinage d'un courant ou d'un aimant, ou réciproquement, le sens du courant induit est tel, que ce courant tend à s'opposer au mouvement produit. En effet, si on approche un courant d'un circuit conducteur fermé, on y engendre un courant inverse ou de sens contraire au conduc-

teur. Il y a, entre ces deux courants, production d'une force répulsive s'opposant au mouvement. Si, au contraire, on éloigne l'inducteur, on détermine dans l'induit un courant direct, c'est-à-dire de même sens, et qui tend à attirer l'inducteur. Même, encore en ce cas, il y a opposition au mouvement.

Extra-courants. — Le circuit d'un fil forme un circuit conducteur dans lequel se développent par induction des courants induits sous l'action des variations d'intensité du courant même qui le traverse. On a donné à ce phénomène le nom de *Self-induction*.

Quant aux courants d'induction d'un circuit inducteur sur lui-même, on les appelle *extra-courants*. L'action qui y donne lieu se produit principalement à la fermeture et à la rupture du circuit.

L'extra-courant *de fermeture* qui prend naissance à la fermeture du circuit est un courant inverse et diminue pour un moment l'intensité du courant principal. L'extra-courant de *rupture* qui se produit à la rupture du circuit agit dans le même sens que le courant principal et en augmente par conséquent l'intensité.

Courant alternatif et courant continu. — Lorsque dans un circuit inducteur on amène l'intensité de 0 à 1, puis de 1 à 0, on produit dans le circuit induit, dans la première phase une certaine quantité d'électricité de certain signe, et dans la seconde phase une quantité d'électricité égale, mais de signe contraire. Si ces variations d'intensité sont très rapprochées on obtient une succession rapide de courants égaux et de signes contraires que l'on nomme *courants alternatifs*. Au moyen d'un commutateur on peut amener tous ces courants à prendre le même sens ; on a alors un *courant continu*.

CHAPITRE II

GÉNÉRATEURS CHIMIQUES ET THERMIQUES D'ÉNERGIE ÉLECTRIQUES

GÉNÉRATEURS ÉLECTRIQUES

On appelle générateur d'énergie électrique et, par abréviation, générateur électrique, tout système ou appareil engendrant une force électromotrice et apte à entretenir un courant dans un circuit. Un courant électrique peut être dû à un phénomène chimique, thermique ou mécanique. Si l'énergie qui apparaît dans un circuit est engendrée par une affinité chimique, le générateur est nommé pile hydro-électrique ; si elle provient d'une action thermique, le générateur est une pile thermo-électrique ; et, enfin, si elle est due à un travail mécanique, le générateur prend le nom de machine électrique.

Les piles produisent des courants toujours de même sens. Les générateurs mécaniques sont à même de donner une force électromotrice pouvant toujours être de même signe et fournissant, par conséquent, un courant continu ou variant périodiquement et donnant des courants périodiques.

THÉORIE DE LA PILE HYDRO-ÉLECTRIQUE

Si l'on place dans l'eau acidulée par de l'acide sulfurique et contenue dans un récipient non métallique, deux lames métalliques, l'une de zinc, l'autre de cuivre, et séparées dans le liquide l'une de l'autre, on n'observe qu'une action chimique à peu près nulle et un dégagement presque inappréciable d'hydrogène. Si l'on fait communiquer extérieurement les deux lames par un fil métallique, on constate que l'action

chimique devient très intense et qu'il y a un abondant dégagement de fines bulles d'hydrogène sur le cuivre. En approchant une boussole du fil, on remarque une déviation de l'aiguille, indiquant ainsi la présence d'un courant. Cette expérience n'est probante, en ce qui concerne la différence d'action chimique à circuit ouvert ou à circuit fermé, que si l'on utilise une lame de zinc parfaitement pur, car en prenant du zinc de commerce qui renferme comme impuretés divers métaux, on conçoit que ces derniers forment dans les divers points d'une lame des couples dont le circuit est constamment fermé et qui par conséquent peuvent toujours décomposer l'eau aussitôt que la lame y est plongée.

Voyons quelles sont les réactions chimiques qui se produisent dans la pile.

Le zinc se combine avec l'oxygène de l'eau pour former un oxyde de zinc qui est transformé en sulfate de zinc par l'acide sulfurique contenu dans l'eau ; quant à l'hydrogène de l'eau, il vient se dégager sur la lame de cuivre. Il a fallu pour décomposer l'eau, qui est une combinaison de 2 atomes d'hydrogène et de 1 atome d'oxygène, une force égale et opposée à celle qui maintenait en combinaison ces deux éléments, et qui est appelée *affinité*.

L'action produite par cette force contraire à l'affinité n'est neutralisée ou contrebalancée par aucune force, dès qu'il n'y a plus combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène. Or, par suite du principe de la conservation de l'énergie, il faut qu'elle agisse et produise un travail. Conventionnellement on admet que l'action chimique produit un développement d'énergie électrique qui se manifeste sous forme de courant électrique.

Pour mettre en liberté cette force, il a nécessairement fallu qu'elle fût remplacée par une autre force égale, puisqu'avant la réaction il y avait équilibre. Le travail qui a donné nais-

sance au sulfate de zinc par combinaison du zinc avec l'oxygène et l'acide sulfurique, est donc égal à celui qui produit la décomposition de l'eau en hydrogène et oxygène. Or, le temps que dure la réaction étant le même que celui pendant lequel le courant se produit, l'énergie nécessaire au maintien de ce dernier est égale à celle fournie par les réactions qui s'opèrent, c'est-à-dire par la chaleur de combinaison du zinc avec l'acide sulfurique.

Les points d'attache des conducteurs extérieurs s'appellent pôles. La lame métallique la plus attaquée forme le pôle négatif et l'autre le pôle positif. On définit le sens du courant électrique en disant qu'à l'intérieur de l'élément il va du pôle négatif au pôle positif, et dans le circuit extérieur du pôle positif au pôle négatif. Le nom de *pile* donné à tout appareil transformant l'énergie chimique en énergie électrique, provient de l'appellation du premier producteur d'énergie électrique fait par Volta, producteur qui se composait d'une quantité d'éléments *empilés* les uns sur les autres.

L'ensemble de plusieurs éléments de pile prend le nom de batterie.

Emploi du zinc amalgamé. — D'après ce que nous avons dit plus haut, le zinc ordinaire est rapidement attaqué par l'eau acidulée, même quand le circuit n'est pas fermé. Le zinc amalgamé, c'est-à-dire recouvert d'une couche de mercure qui s'allie superficiellement au zinc, ne se dissout pas dans l'eau acidulée tant que le circuit est ouvert. Si on le ferme, l'action chimique commence aussitôt, et elle est corrélative au courant engendré. Dans la plupart des piles on n'emploie que le zinc amalgamé. Il n'y a donc dépense en zinc que lorsque le circuit est fermé, c'est-à-dire lorsque la pile travaille.

Polarisation. — Dans le couple zinc-cuivre, décrit précé-

demment, le courant diminue rapidement. Comme il a été dit, le courant va du zinc au cuivre, par conséquent il se dépose sur la lame de cuivre, formant l'électrode positive, une couche d'hydrogène. En s'accumulant sur la lame de cuivre, ce dernier gaz s'oppose au passage du courant électrique, car il est mauvais conducteur de l'électricité ; en outre, par suite de son affinité pour l'oxygène, il tend à se recombiner avec celui-ci. Il se produit donc une force électromotrice contraire à celle de la pile. Ce phénomène s'appelle *polarisation*. On pourra y remédier en agitant le liquide pour faciliter le dégagement de l'hydrogène, ou mieux encore, en y ajoutant un corps capable d'absorber l'hydrogène à mesure qu'il se produit. Tel est le but dans certaines piles du bichromate de potasse, du bioxyde de manganèse et de l'oxyde de cuivre. On est aussi parvenu à construire des piles assez constantes par l'adoption d'un vase poreux renfermant un second liquide destiné à empêcher le dégagement d'hydrogène. Dans la pile Daniel, le second liquide est une solution saturée de sulfate de cuivre ; dans celles de Grove et de Bunsen, c'est de l'acide nitrique.

PILES SANS DÉPOLARISANT

Pile zinc-cuivre, zinc-charbon. — Dans ce genre de piles, le positif ou pôle non attaqué peut être en charbon, en platine, en cuivre, etc. ; et le négatif, pôle attaqué, est en zinc. Quant au liquide excitateur, c'est de l'eau additionnée d'acide sulfurique. La force électro-motrice est de 0,8 volt, quelle que soit la nature du pôle non attaqué. La différence moyenne de potentiel utile est de 0,5 volt.

PILES A DÉPOLARISANT LIQUIDE

Le prototype de ce genre de piles est celle au bichromate de potasse de Poggendorff. Cet élément se compose d'un vase

contenant un cylindre en zinc et de l'acide sulfurique dilué de 12 fois son poids d'eau. Au centre est placé un vase poreux dans lequel plonge un charbon au milieu du mélange suivant :

1.000	parties	d'eau.
120	»	de bichromate de potasse.
250	»	d'acide sulfurique.

La force électromotrice de cet élément est de 2,028 volts. Ce chiffre n'est observé qu'au début de l'action, car il baisse assez rapidement. Les formes et les dimensions des piles, ainsi que la composition des liquides, ont été modifiées à l'infini par les divers constructeurs dans le but d'obtenir certains effets particuliers.

Pile Grenet. — La modification la plus connue est celle de M. Grenet, qui a supprimé le vase poreux, et a donné à sa pile la forme d'une bouteille sphérique. Cette dernière est fermée par un couvercle en ébonite auquel sont fixées les extrémités de deux lames de charbon qui plongent dans le liquide du vase, et entre lesquelles est placée une plaque de zinc amalgamé, fixée par son extrémité supérieure à une tige de cuivre jaune. Celle-ci glisse à frottement doux dans une ouverture aménagée dans le couvercle et permet de plonger plus ou moins le zinc dans le liquide, et de l'en sortir entièrement en le remontant dans le goulot. Cette pile offre une très faible résistance. La polarisation est moins considérable à cause de la grande surface des charbons. En outre, l'électrode négative étant retirée du liquide lorsque la pile ne doit plus fonctionner, il n'y a pas d'usure de zinc à circuit ouvert.

Pile Radiguet. — Cette pile qui peut être utilisée avec succès dans les laboratoires soit pour des dosages électrolytiques, soit pour des études électro-chimiques, est une des plus heureuses modifications de l'élément au bichromate. Elle se

compose : d'un vase extérieur en grès émaillé, contenant une dissolution concentrée acide, de bichromate de soude, d'un cylindre de charbon dont la tête est paraffinée, ou de 3 ou 4 plaques de charbon réunies à leur sommet par des pinces à une couronne de cuivre. Au centre est placé un vase poreux dont la tête et le fond sont aussi paraffinés. Dans ce vase poreux qui contient l'eau acidulée avec de l'acide sulfurique au 1/10 en volume est disposé le support à amalgames. Ce dernier est formé d'une cuve en porcelaine renfermant environ 100 grammes de mercure tenant un peu de zinc en dissolution. Un tube de cuivre terminé par une galerie circulaire et deux tiges de cuivre plongeant dans le mercure complètent ce support ; une traverse fixe le support proprement dit avec la cuvette à amalgame. C'est dans le vide cylindrique annulaire qui reste entre le vase poreux et le tube qu'on place le zinc, rognures, déchets, etc. Par une action capillaire, mécanique ou électrique, le mercure grimpe le long du support en cuivre ainsi que sur le zinc en contact avec lui, et les maintient toujours amalgamés. Grâce à l'emploi de ce support et d'un siphon spécial permettant de renouveler très facilement les liquides, la pile peut rester montée indéfiniment. Le potentiel moyen utile aux bornes est de 1,7 volt ; le débit est de 1 à 1,5 ampère.

Pile Renard. — C'est une pile tubulaire. Le pôle positif est formé d'une feuille d'argent platinée sur ses deux faces ; le pôle négatif est en zinc non amalgamé. Le liquide est une solution chloro-chromique de densité 1.083 et renfermant de l'acide chlorhydrique et de l'acide chromique à équivalents égaux.

PILES A DÉPOLARISANT SOLIDE

Pile Leclanché. — Dans cette pile l'électrode soluble est en zinc, l'électrode insoluble en charbon. Le dépolarisant est du

bioxyde de manganèse. Quant au liquide excitateur, c'est une solution saturée de chlorhydrate d'ammoniaque. La force électromotrice de cet élément est de 1,48 volt.

Pile à oxyde de cuivre de MM. de Lalande et Chaperon. — Cette pile se compose, comme pôle négatif, d'une plaque de zinc, et, comme dépolarisant, de l'oxyde de cuivre mis en contact avec une lame de cuivre ou de fer formant le pôle positif. Une solution de potasse caustique sert de liquide excitateur. Le circuit étant fermé, l'oxygène de l'eau se porte sur le zinc et donne un oxyde qui forme avec la potasse un zincate très soluble. Quant à l'hydrogène, il réduit l'oxyde de cuivre en donnant du cuivre métallique. Cet élément se construit de diverses formes. La plus simple consiste en une boîte plate en tôle, dont le fond est couvert d'une couche d'oxyde de cuivre. Cette auge forme le pôle positif, et une plaque de zinc amalgamé supporté dans le liquide par quatre tasseaux en porcelaine, qui servent d'isolants, forme le pôle négatif. La force électromotrice de cet élément est de 0,8 à 0,9 volt, suivant les dispositions du circuit intérieur. Pratiquement cette pile ne consomme rien en circuit ouvert.

Constantes des piles. — On appelle constantes de la pile sa force électromotrice E et sa résistance intérieure r. La force électromotrice E dépend de la nature des réactions chimiques des corps en présence, ainsi que de leur concentration et de la température ; la résistance intérieure r dépend de la forme de la pile et de ses dimensions. Elle peut être abaissée en diminuant l'écartement des plaques et en augmentant leurs dimensions.

Accouplement des piles. — Les éléments sont montés en *tension* ou en *série* lorsque, dans une batterie, le pôle positif du premier élément est relié au pôle négatif du second, le

pôle positif du second au pôle négatif du troisième, et ainsi de suite.

Les éléments sont montés en *dérivation*, en *quantité*, ou en *surface*, lorsque tous les pôles positifs sont reliés entre eux, et que les pôles négatifs le sont également.

L'accouplement peut être *mixte*, c'est-à-dire qu'on peut adopter des combinaisons intermédiaires, et former plusieurs séries qu'on réunit ensuite en quantité.

Ses éléments sont en *opposition* lorsqu'ils sont montés de manière à opposer leurs forces électromotrices.

PILES THERMO-ÉLECTRIQUES

Nous avons vu, en traitant du courant électrique, que lorsqu'on soude aux deux extrémités d'un barreau de bismuth une lame de cuivre et que l'on chauffe une des soudures, on peut constater la présence d'un courant qui va du bismuth au cuivre à travers la soudure la plus chaude. Sous l'action calorifique, cette soudure est devenue le siège d'une force électromotrice appelée force thermo-électromotrice. La découverte de ce phénomène est due à M. Seebeck, et date de 1821. L'ensemble des phénomènes électriques engendrés par les actions calorifiques constitue la *Thermo-Electricité*.

Pareil résultat peut être obtenu avec deux métaux quelconques, mais le sens du courant dépend de la nature des métaux. De la liste ci-dessous, un métal quelconque est positif par rapport aux métaux suivants et négatif par rapport à ceux qui précèdent.

Bismuth,	Plomb,
Nickel,	Rhodium,
Platine,	Cuivre,
Palladium,	Or,
Cobalt,	Zinc,

Manganèse,	**Fer,**
Argent,	**Arsenic,**
Etain,	**Antimoine.**

Ainsi donc, si on accouple deux métaux quelconques de cette série et que l'on chauffe une des soudures, il se forme un courant qui traverse la soudure chauffée en passant du métal précédent au métal suivant.

La force électromotrice est constante aussi longtemps que la température est constante. La consommation du gaz employé à chauffer une pile thermo-électrique étant une quantité constante, les conditions de rendement maximum ne sont pas les mêmes que celles d'une pile hydro-électrique, car dans cette dernière la consommation va en diminuant avec l'intensité du courant.

La force électromotrice d'une pile thermo-électrique est dans certaines limites, et pour chaque couple de métaux, proportionnelle à la différence de température entre la soudure et le reste du circuit. De sorte que la quantité d'énergie qui peut être utilisée pour les divers effets produits par le courant est proportionnelle à la quantité de chaleur à fournir pour maintenir constante cette différence de température. Comme cette différence peut être maintenue, le couple thermo-électrique est donc un couple *à courant constant*.

Dans un circuit formé par un même métal homogène, il est impossible de donner naissance à un courant par une variation de température ; cependant, s'il offre une dissymétrie permanente ou passagère dans ses propriétés physiques, de part et d'autre du point chauffé, il se produit un courant.

Pile Clamond. — Parmi les meilleures piles thermo-électriques, il faut citer celle de Clamond, formée de couples dont l'un des éléments est un alliage de zinc et d'antimoine, tandis

que l'autre est composé de nickel, de fer et de cuivre. Ces couples sont disposés en couronne autour d'un cylindre en fonte, chauffé intérieurement au moyen de becs de gaz ou par tout autre système de chauffage. Les soudures qui ne sont pas en contact direct avec le fer, sont chauffées à environ 300° ; les soudures extérieures en contact avec l'atmosphère le sont à 80° environ. On construit des piles Clamond ayant un très grand nombre d'éléments et pouvant être utilisées pour produire des dépôts électro-chimiques.

Pile Noé. — Dans cette pile chaque élément est formé de maillechort et d'un alliage de zinc et d'antimoine et donne, en marche normale, $E = 0{,}06$ volt, $r = 0{,}025$ ohm. — Une pile de 20 éléments en tension aura donc une force électromotrice de 1,20 volt et une résistance intérieure de 0,5 ohm.

Pile Giraud. — Cet appareil, chauffé au coke, se compose de 700 éléments en tension, donnant 4 ampères et 10 volts utiles. La consommation journalière de coke varie entre 20 et 28 kilogrammes.

CHAPITRE III

GÉNÉRATEURS MÉCANIQUES D'ÉNERGIE ÉLECTRIQUE

MACHINES ÉLECTRIQUES

En déplaçant dans un champ magnétique un circuit fermé on donne naissance à un courant. Ce déplacement nécessite une certaine énergie mécanique qui est ainsi transformée en énergie électrique. C'est sur ce principe que sont basés tous les générateurs mécaniques d'énergie électrique.

Le champ magnétique dans lequel se déplace le circuit fermé peut être produit soit par un aimant permanent, soit par un électro-aimant. Dans le premier cas, la machine est dite *magnéto-électrique*, et dans le second *dynamo-électrique*.

Toute machine se compose de deux parties bien distinctes. L'une, appelée *inducteur*, est destinée à produire le champ magnétique ; l'autre, appelé *induit*, est soumise à l'action de l'inducteur. C'est dans l'induit, aussi nommé *armature*, que prend naissance le courant induit.

Théorie de la Machine élémentaire. — Plaçons entre les deux pôles N S d'un aimant puissant un anneau en fer doux, mobile autour d'un axe, sur lequel on a fait avec un fil de cuivre isolé quelques tours de spires. Par influence l'anneau s'aimantera et prendra des pôles N' S' opposés à ceux de l'aimant. Il y aura donc toujours deux champs magnétiques NS' et N'S, même lorsqu'on donne à l'anneau un mouvement de rotation. Supposons qu'il soit fixe ainsi que l'aimant, et que le circuit seul puisse glisser sur l'anneau dans le sens

ABC, tout en restant relié à un galvanomètre. Ce dernier, par la déviation de son aiguille, nous indique que pendant la demi-révolution ABC le circuit est parcouru par un courant de même sens et constant, mais que pendant la demi-révolution CDA, le courant est encore constant, mais en sens inverse du premier.

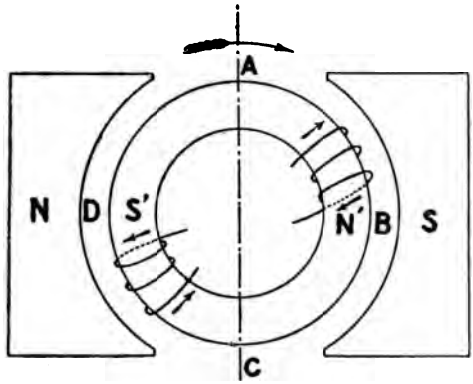


Fig. 7.

Le courant induit est produit par une force électromotrice commençant à 0, dans la ligne perpendiculaire à la ligne des pôles, pour arriver à son maximum dans la ligne des pôles, puis arriver à 0 dans la perpendiculaire, changer de sens, atteindre de nouveau son maximum, revenir à 0, et ainsi de suite. Comme le courant change de sens dans la ligne perpendiculaire à celle des pôles, la force électromotrice y est nulle. On a donc ainsi une ligne *neutre*.

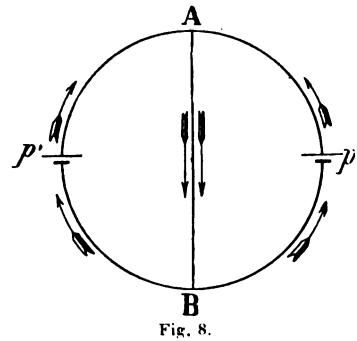


Fig. 8.

Si, au lieu d'un seul circuit, nous prenons une série de circuits équivalents, mais réunis et glissant tous ensemble sur l'anneau, les circuits à droite de AC seront parcourus par un courant de même sens et ceux à gauche de AC

par un courant de même sens, mais contraire à celui des circuits de droite.

Enfin, si nous plaçons dans la ligne neutre deux pièces de cuivre isolées, avec lesquelles arrivent successivement en contact les jonctions des circuits, et réunies entre elles par un fil métallique, ce dernier sera traversé par les deux courants réunis *en quantité*.

On peut assimiler les deux moitiés de l'anneau à deux piles placées *en opposition*. En effet, si l'on réunit simplement deux piles par leurs pôles de même nom, on n'obtient aucun courant, mais si l'on réunit les conducteurs qui les relient par un fil métallique AB, ce dernier est parcouru par un courant égal à la somme des deux courants. Comme il a été dit plus haut, les pôles de l'anneau seront toujours en DB, même si on lui donne un mouvement de rotation on pourra, par conséquent, au lieu de faire tourner les circuits, les fixer à demeure sur l'anneau et produire les mêmes effets en faisant tourner ce dernier.

Principe du collecteur. — Mettons en communication les deux extrémités d'un circuit unique porté par un anneau mobile avec deux demi-cylindres en cuivre *p q* (voir fig. 9), isolés l'un de l'autre, et sur lesquels prennent contact des frotteurs *r* et *s*, reliés entre eux par un conducteur. Ce dernier sera parcouru par un courant qui suit la direction indiquée par les flèches. Si maintenant nous faisons tourner l'anneau

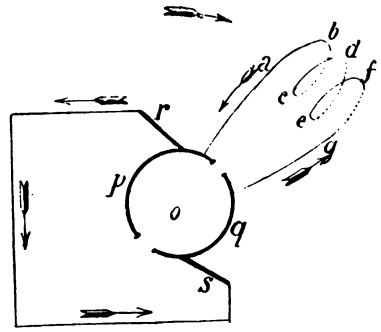


Fig. 9. — Principe du collecteur.

de 180 degrés autour de son axe, mouvement suivi par les deux pièces du collecteur, le frotteur r se trouvera en contact avec le demi-cylindre q, et le frotteur s avec le demi-cylindre p. Le sens du courant ayant changé dans le circuit a, b, c, d, le circuit extérieur sera par conséquent parcouru par un courant de même sens que le premier, c'est-à-dire par un courant continu. Quand, au lieu d'un seul circuit, l'anneau en porte un certain nombre, il faut nécessairement faire varier la forme du collecteur qui, au lieu d'être formé de deux demi-cylindres, l'est alors d'autant de portions de cylindre qu'il y a d'éléments de circuit induit sur l'anneau, chacune de ces portions de cylindre reliant deux éléments consécutifs.

Les frotteurs r et s constituent les *balais* de la dynamo. Ils recevront en ce cas un courant égal à la somme des courants partiels.

Machine magnéto et machine dynamo de Gramme. — Dans la machine *magnéto* de Gramme, l'inducteur est un puissant aimant composé de plusieurs lames d'acier aimantées et courbées en fer à cheval. Dans la machine *dynamo* (type d'atelier) il est formé par le bâti même de la machine. Il comporte deux électro-aimants montés l'un en face de l'autre, de manière à ce que leurs pôles de même signe soient en regard. Chacun d'eux se termine par un épanouissement polaire qui embrasse presqu'une demi-circonférence de l'induit. Ce dernier, appelé aussi anneau Gramme, est construit sur le même principe dans la machine magnéto et dans la machine dynamo.

Anneau de Gramme. — L'anneau Gramme est composé d'un faisceau annulaire méplat en fil de fer doux, sur lequel est enroulé le fil de cuivre isolé formant les éléments de l'induit. On a donné à l'anneau une forme plate afin d'y augmenter

la longueur du fil soumis à l'action du champ magnétique, car seule la partie comprise entre l'inducteur et l'anneau est influencée efficacement.

L'anneau est isolé des fils de cuivre par une toile recouverte d'un vernis à la gomme laque. Le bobinage doit être combiné de manière à faire arriver sur le même côté les deux extrémités du fil d'un même élément ou *section*. L'arbre de rotation porte un moyeu en bois sur lequel est monté l'anneau. Il porte en outre une série de lames de cuivre, isolées les unes des autres par du mica, du carton, de la fibre vulcanisée, ou tout autre substance isolante. Ces lames sont munies de prolongements auxquels sont attachés et l'extrémité finale d'une section et le commencement de la suivante. Il y a ainsi liaison entre deux sections consécutives. Les lames sont en outre disposées de manière à former un cylindre, sur lequel frottent les balais, qui reçoivent, par conséquent, un courant toujours de même sens et égal à la somme des courants partiels. Ces balais, ainsi qu'il a été dit, doivent recueillir le courant au moment où la section, qui communique avec eux, passe dans la ligne neutre.

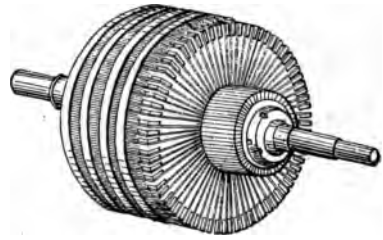


Fig. 10. — Anneau Gramme.

Ce sont les points du collecteur qui ont la plus grande différence de potentiel. Les points de contact entre le collecteur et les balais doivent être aussi nombreux que possible afin de diminuer les étincelles. On tend à remplacer les balais en fils, en feuillets et en toile métallique, par des frotteurs en charbon.

Armature Siemens. — Dans l'anneau Gramme une partie seulement du fil est soumise à l'action du champ magnétique, c'est celle comprise entre l'anneau et l'inducteur. L'autre

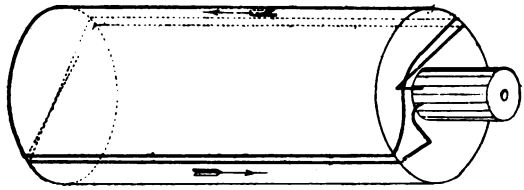


Fig. 11. — Bobine Siemens.

partie est donc inutile et même nuisible, car, par sa résistance, elle s'oppose aux courants produits dans la position utile. Dans la machine Siemens, l'armature est combinée de façon à ce que le fil soit presque tout entier soumis à l'action des électros. Il est enroulé suivant les génératrices extérieures d'un cylindre, ainsi que le montre la fig. 11. Les deux portions de fil, disposées sur les génératrices diamétralement opposées, sont parcourues par des courants de sens opposés qui s'ajouteront donc et seront identiques à ceux d'une section d'anneau Gramme ; on les reliera à deux lames successives du collecteur. Ces sections prenant deux côtés du tambour, n'utiliseront que la moitié du collecteur ; on exécutera donc un second bobinage par-dessus le premier ou à côté

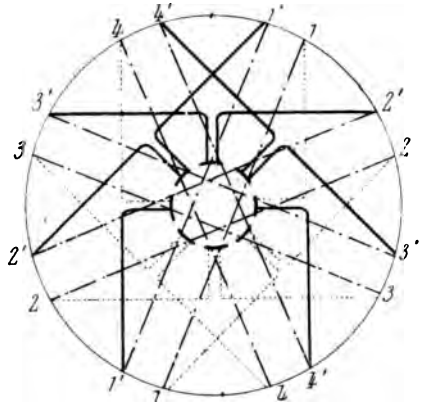


Fig. 12. — Schéma d'un enroulement Siemens.

de lui, si on a laissé entre chaque section primitive un espace suffisant ; les extrémités de ces nouvelles sections seront fixées à l'autre moitié du collecteur.

La fig. 12 montre de quelle manière les connexions sont faites : les lignes pointillées représentent le premier enroulement, les lignes pleines le second, et celles en points mixtes le passage du fil sur la face postérieure du tambour.

Ce dernier est formé par deux disques en bronze montés sur un arbre, et servant de support à un cylindre en tôle recouvert de fil de fer doux et d'une toile isolante. On enroule ensuite sur ce cylindre ainsi préparé le fil induit maintenu dans des échancrures aménagées à cet effet à la circonférence des disques, on frette le tout, puis on met le collecteur en place. Disons, pour terminer, que le bobinage de l'induit Siemens est beaucoup plus difficile à exécuter que celui de l'induit Gramme. Les réparations y sont en outre peu commodes par suite du croisement des fils sur les extrémités du tambour.

Calage des balais. — Les porte-balais d'une dynamo sont généralement disposés de manière à pouvoir changer à volonté et suivant l'intensité du courant la position des balais. Nous avons vu que ces derniers devaient recueillir le courant dans la ligne neutre. Théoriquement, il se forme dans l'anneau deux pôles N' S' placés sur la ligne qui joint les deux pôles N S, mais, dans le fait, le courant circulant dans le fil induit enroulé autour de l'anneau, exerce une certaine action sur ce dernier et tend à y créer deux pôles dont la ligne est perpendiculaire à N' S'. Si les deux forces étaient de même puissance, la ligne des deux pôles serait nécessairement déplacée de 45°, mais comme l'action exercée dans le courant circulant à travers l'induit est inférieure à celle des inducteurs, la ligne N'S' n'est que légèrement en avant de la position théorique.

Par conséquent, la ligne neutre sur laquelle on doit caler les balais se trouvera avancée du même angle.

Ce déplacement sera d'autant plus considérable que l'intensité du courant induit sera plus grande.

INDUCTEURS (1)

Les électro-aimants varient considérablement de forme, sui-

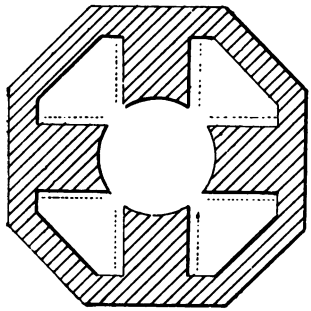


Fig. 13. — Inducteur Gramme à 4 pôles.

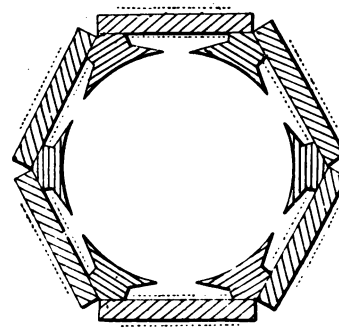


Fig. 14. — Inducteur Thury.

vant le type de la machine. Ils sont faits de noyaux en acier ou en fonte, sur lesquels on enroule le fil du circuit d'excitation, et réunis entre eux par des pièces en fer appelées *culasses*. Le plus souvent on construit les pôles des électros avec des lames métalliques superposées, de manière à éviter la production de courants locaux, connus sous le nom de courants de Foucault. C'est, du reste, pour la même raison que le noyau de l'induit de la machine Gramme, ainsi que nous l'avons vu, est bâti en fil de fer doux. Les pôles des électro-aimants doivent embrasser la plus grande partie possible de

(1) Nos lecteurs trouveront dans *Le Manuel d'Electricité industrielle*, de M. C. Tainturier, une description fort intéressante et détaillée des différentes formes d'inducteurs.

la circonférence de l'induit, afin de pouvoir utiliser entièrement le champ magnétique.

On appelle *épanouissements polaires* les terminaisons des pôles entre lesquelles tourne l'induit.

Excitation des électro-aimants. — Le courant destiné à l'excitation des inducteurs peut être produit par une machine indépendante ou par la dynamo même. Dans le premier cas la machine est dite *à excitation indépendante*, dans le second elle est nommée *auto-excitatrice*.

Excitation indépendante. — Dans une machine à excitation indépendante, les circuits sont disposés comme le repré-

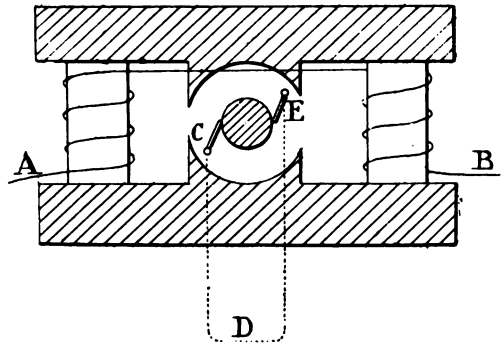


Fig. 15. — Excitation indépendante.

sente la fig. 15, AB étant le circuit inducteur et CDE le circuit induit. Avec l'excitation indépendante, la force électromotrice ne subit pas les influences produites par les changements de résistance du circuit extérieur. L'intensité magnétique ne dépend donc que du courant d'excitation qui est réglable à volonté.

Auto-excitation. — Les noyaux des électro-aimants ont un magnétisme rémanent qui, lorsque l'induit de la machine

commence à tourner, produit un champ magnétique faible, mais suffisant toutefois pour donner naissance à un courant induit excitant les électro-aimants. Le champ augmente d'intensité, puis le courant, et ainsi de suite, jusqu'au moment où la machine a atteint sa valeur de régime.

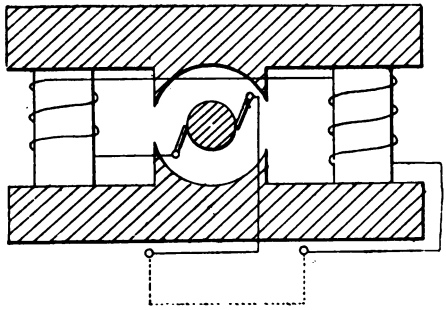


Fig. 16. — Excitation en série.

On peut employer à l'excitation des inducteurs le courant total ou seulement une fraction de ce courant, ou encore, combiner ces deux modes d'excitation. Dans le premier cas, elle est dite *excitation en série;* dans le second, *excitation en dérivation* ou *en shunt;* enfin dans le troisième cas, *excitation en double circuit* ou *compound*.

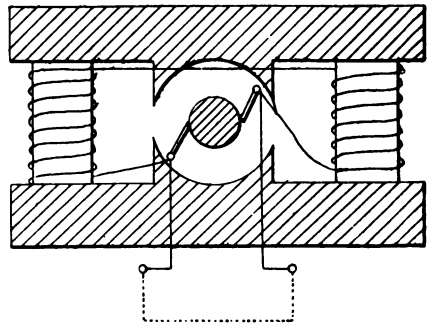


Fig. 17. — Excitation en dérivation.

Dans l'excitation compound les électro-aimants sont donc excités en partie par le courant principal, et en partie par une dérivation de ce courant. Si cette dernière est prise aux bornes de la machine, par conséquent aux extrémités du circuit extérieur, l'excitation est dite

en *longue dérivation* ; et si elle est prise aux deux balais, c'est-à-dire aux extrémités de l'induit, elle est dite en *courte dérivation*.

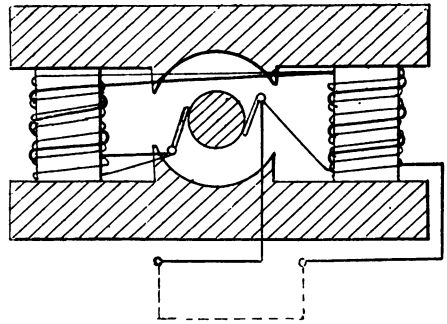


Fig. 18. — Excitation Compound en courte dérivation.

Le premier circuit est en gros fil et le second en fil fin. On arrive par les enroulements compound bien combinés à obtenir un champ magnétique constant et, par conséquent, aussi une force électromotrice également constante, quelle que soit la résistance extérieure.

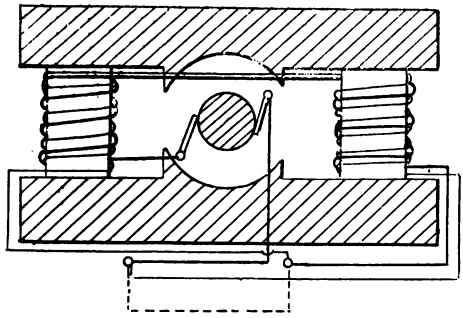


Fig. 19. — Excitation Compound en longue dérivation.

Pour que la force électromotrice reste constante, il faut que l'induit tourne toujours à la même vitesse pour laquelle les inducteurs ont été calculés.

MACHINES MULTIPOLAIRES

On construit des machines, et elles se répandent de plus en plus, dans lesquelles on dispose un plus grand nombre de pôles magnétiques que dans la machine décrite, en les

plaçant, deux par deux, aux extrémités d'un même diamètre. Ces machines présentent l'énorme avantage ou de pouvoir marcher à moins grande vitesse, ou de fournir un courant plus énergique si elles sont animées d'une même vitesse. En effet, supposons une machine ayant quatre pôles au lieu de deux et comportant un induit Gramme : les spires

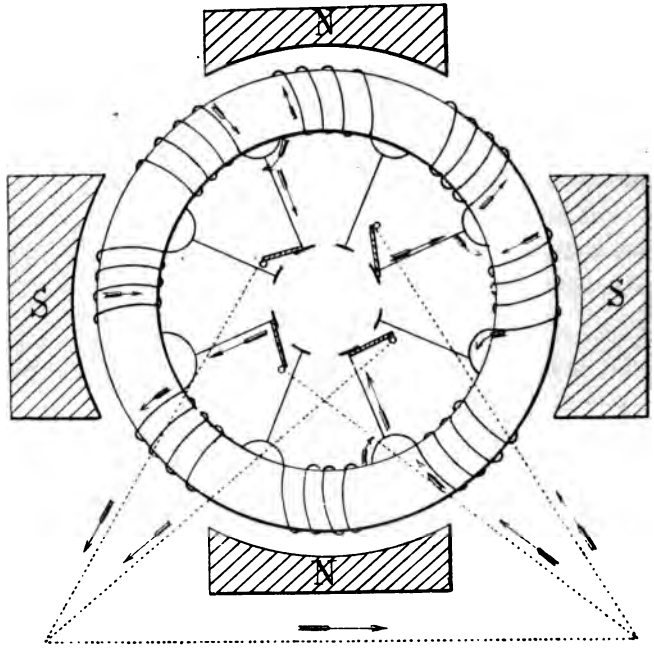


Fig. 20. — Machine multipolaire.

de l'induit traverseront à chaque tour dans un nombre double de champs magnétiques et seront soumises dans chacun d'eux à une action analogue à celle qui a été décrite. Les spires disposées à 90° l'une de l'autre, seront le siège de forces électromotrices égales, mais de signes contraires, ce qui nécessitera l'emploi de quatre balais placés deux à deux sur les

deux lignes neutres ; les balais situés sur une même de ces lignes recevront des courants égaux et de même sens, et pourront être réunis entre eux ainsi que le montre la fig. 20.

Les deux sections diamétralement opposées se trouvent toujours réunies par les balais, on peut, par conséquent, relier dans l'induit même les sections diamétralement opposées deux à deux, et n'utiliser que deux balais disposés à 90° l'un de l'autre.

Pour une machine à 6 pôles, il faudrait 6 balais, disposés à 60° les uns des autres ; mais les pôles étant alternativement N et S, deux pôles de même sens se trouvent à 120° l'un de l'autre, de sorte que les sections placées à 120° l'une de l'autre sont le siège de courants de même signe. On pourra, par conséquent, relier ces spires en quantité et n'utiliser que deux balais placés à 120° l'un de l'autre.

Machines à disque. — Au lieu de disposer les sections de l'induit de manière que les spires se trouvent dans un plan

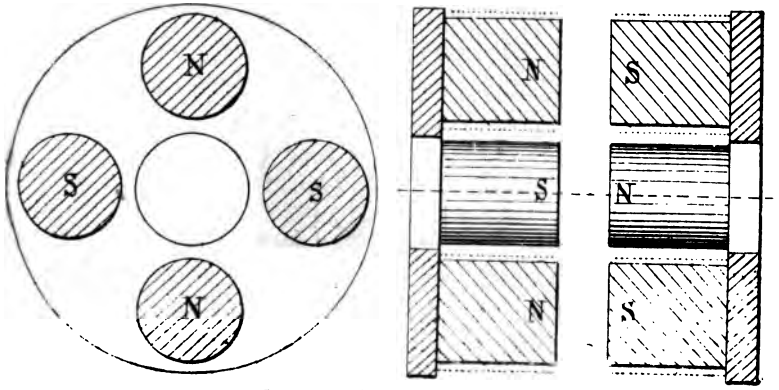


Fig. 21. — Machine à disque.

passant par l'axe de rotation de l'anneau, on peut les faire tourner de 90° de façon à les amener dans un plan parallèle à

celui de l'anneau ; on obtient alors ce que l'on appelle un induit à disque. Il faudra faire tourner ce disque entre des électros dont les noyaux seront perpendiculaires à son plan.

La figure 21 représente la disposition de l'inducteur pour une machine à 4 pôles.

Le disque étant très plat, les pôles des aimants voisins sont rapprochés : le champ magnétique est très intense et on peut se passer d'employer du fer dans l'induit.

Réversibilité des machines électriques. — En communiquant un mouvement de rotation à l'induit d'une machine électrique on donne naissance à un courant, c'est-à-dire on transforme le travail mécanique en énergie électrique. Au contraire, si l'on envoie un courant dans la machine électrique, elle se met à tourner ; il y a donc en ce cas transformation de l'énergie électrique en énergie mécanique. Cette réversibilité s'explique par les lois d'attraction et de répulsion entre deux courants ou entre un courant et un pôle magnétique. C'est sur cette réversibilité des machines qu'est basée la transmission électrique de l'énergie. On appelle *génératrice* la machine qui produit le courant et *réceptrice* celle qui le reçoit.

Machines à courant alternatif et à courant continu. — Nous avons expliqué que dans chaque section de l'anneau le courant change de sens au passage de chaque ligne neutre, de sorte que si l'on recueille directement les courants produits par une section, on obtient un courant alternatif : la machine est alors dite *à courant alternatif*.

Si cette machine est bipolaire, le courant changera deux fois de sens pendant une révolution de l'anneau ; et si elle est multipolaire, il changera autant de fois qu'il y a de pôles.

Lorsqu'on utilise, ainsi que nous l'avons vu, un commuta-

teur ou collecteur disposé de manière à recueillir les courants, toujours dans le même sens, la machine est dite *à courant continu*. Les machines à courant continu sont seules utilisées en électrolyse.

RENDEMENT DES GÉNÉRATEURS MÉCANIQUES D'ÉNERGIE ÉLECTRIQUE

Le rendement électrique d'une machine est le rapport entre la puissance *utile* disponible aux bornes et la puissance *totale* produite par le générateur. Soit Pu la puissance utile et Pt la puissance totale,

on a $$\frac{Pu}{Pt}.$$

Le rendement industriel est le rapport entre la puissance électrique *utile* disponible aux bornes et la puissance *mécanique* dépensée sur l'arbre du générateur. Soit Pm la puissance mécanique, on a

$$\frac{Pu}{Pm}.$$

La puissance mécanique dépensée peut être mesurée au dynamomètre de transmission.

Pour déterminer la puissance électrique utile, on mesure l'intensité I du courant avec un ampèremètre et la différence de potentiel E avec un voltmètre.

La puissance utile est donnée en kilogrammètres par la formule :

$$Pu = \frac{E\ I}{g}.$$

Lorsque la puissance d'une dynamo à courant continu est supérieure à 50 kilo-watts on peut compter sur un rendement électrique de 97 pour 100, et sur un rendement industriel de 94 pour cent. Au-dessous de 20 kilo-watts, il ne faut guère compter que sur un rendement électrique de 95 pour cent et un rendement industriel de 90 pour cent.

CHAPITRE IV

LES DYNAMOS UTILISÉES EN ÉLECTRO-CHIMIE ET EN ÉLECTRO-MÉTALLURGIE

Les améliorations et transformations continuelles que subissent les dynamos utilisées en électro-chimie et en électro-métallurgie rendent superflu de s'y étendre longuement. Nous nous bornerons donc à en donner ici une description sommaire, en priant le lecteur de se reporter, pour le surplus, aux autres ouvrages de cette collection (1).

Dynamos Gramme. — Ces dynamos, très utilisées en galvanoplastie, ont aussi été employées pour l'affinage du cuivre, entre autres par la *Nord-Deutsche Affinerie* de Hambourg; par la *Elioth Métal C*ie, à Pembrey; par M. Mesdach, à Biache-Saint-Waast; par M. Leggers, à Santiago, au Chili, etc. Des machines Gramme ont également servi à M. Héroult, à Schaffhouse pour ses essais de fabrication de l'aluminium, à M. Létrange, à Paris, pour ses tentatives d'extraction du zinc, et d'autres inventeurs encore.

La figure 22 représente une machine Gramme-Wohlwill qui a été employée durant de longues années à l'usine de la *Nord-Deutsche Affinerie* (Hambourg). Elle est pourvue de deux collecteurs et de quatre balais. Chaque collecteur a vingt sections. Les spires de la bobine sont formées chacune de sept bandes de cuivre de 10 millimètres de largeur et de 3 millimètres d'épaisseur. Il y a quarante groupes de lames correspondant aux quarante sections des deux collecteurs. Chaque

(1) Voir notamment *La Dynamo*, par Hawkins et Wallis. — J. Fritsch, éditeur.

spire est formée de deux demi-spires identiques juxtaposées et soudées à leurs extrémités avec une pièce rayonnante qui

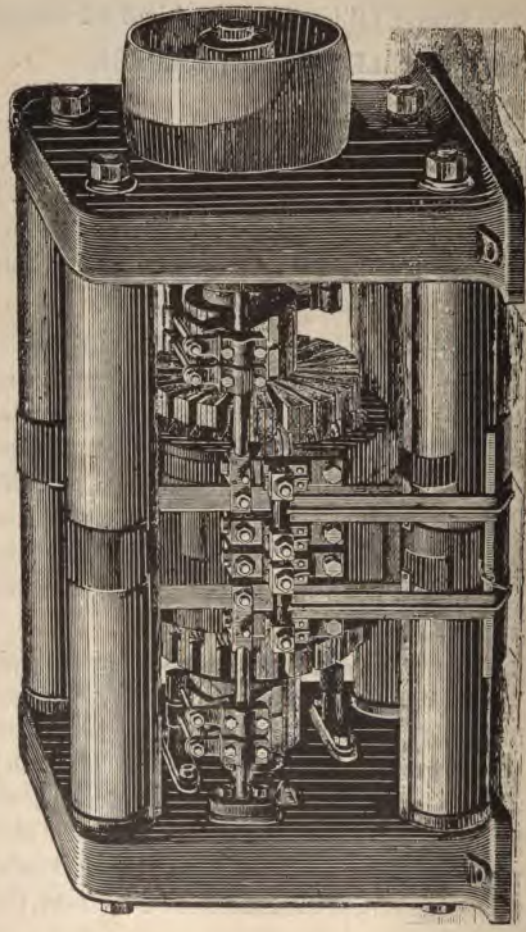


Fig. 22. — Dynamo Gramme-Wolfeviile.

les relie à une des sections du double collecteur. L'anneau induit est donc formé de quarante bobines partielles, dont

vingt sont reliées au collecteur de droite et vingt au collecteur de gauche. Les huit électro-aimants de cette dynamo ont des noyaux de fer de 120 millimètres de diamètre et de 410 millimètres de longueur. Sur ces noyaux est enroulée trente-deux fois une feuille de cuivre de la largeur de l'électro et de 1 millimètre d'épaisseur. Le poids total du cuivre qui

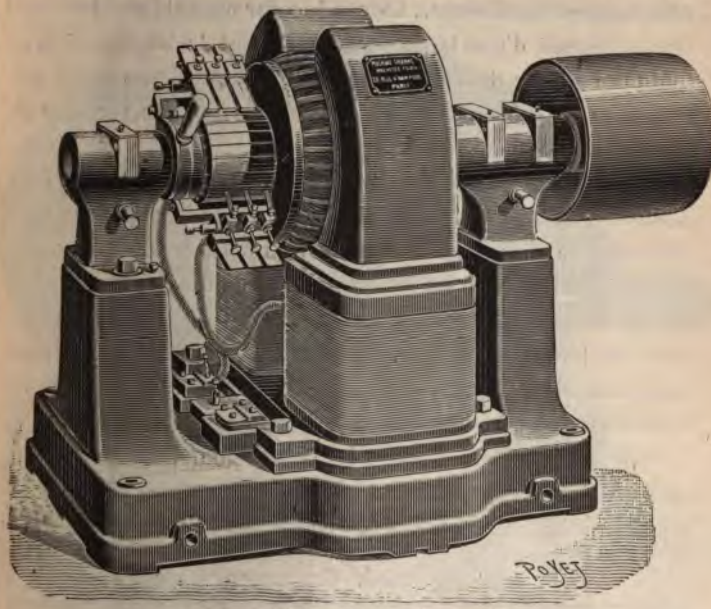


Fig. 23. — Machine Gramme (Type supérieur).

entre dans la construction des induits et des inducteurs est 735 kilogrammes. La dynamo a 1 m. 50 de longueur, 75 centimètres de largeur et 1 m. de hauteur. Son poids est de 2.500 kilogrammes. Son débit normal est de 3.000 ampères pour le couplage en quantité et de 1.500 pour le couplage en tension.

Dans les machines Gramme, de la Société électro-magnétique Gramme, l'inducteur est formé par le bâti même de l'appareil et comporte deux électro-aimants montés en face l'un de l'autre, de manière à ce que les deux pôles se fassent vis-à-vis. Ces deux pôles s'épanouissent chacun en une coquille de fonte qui embrasse l'armature presque sur une demi-circonférence. Le conducteur enroulé sur les électros est formé d'une lame de cuivre, dont la largeur occupe toute la hauteur de l'électro, et qui fait plusieurs tours sur le noyau. L'anneau de ces machines n'est pas construit comme celui qui a été décrit précédemment. Sur deux rondelles de cuivre clavetées sur l'arbre et portant un certain nombre d'entailles est disposée une série de barres de cuivre isolées entre elles, constituant ainsi un cylindre dont les deux extrémités servent de collecteurs. Le fil de fer qui constitue le noyau est enroulé sur ce cylindre et recouvert par une autre série de lames de cuivre. Ces dernières sont réunies aux barres intérieures par des traverses rayonnantes, de manière à former un conducteur continu.

Voici la série courante des machines pour galvanoplastie, affinage des métaux et travaux chimiques, construites par la Société des machines magnéto-électriques Gramme.

Dynamos Gramme.

DÉSIGNATION	G B	G C	G D	G E	G F	G G	G H	G I
Nombre d'ampères	30	90	165	310	410	610	1 000	1 500
— de volts	8	5 à 7	5 à 7	5 à 7	5 à 7	5 à 7	5 à 7	5 à 7
Nickel déposé à l'heure, en gram.	30	95	180	340	450	670	1 100	1 660
Argent — — .	120	360	660	1 240	1 640	2 440	4 050	6 075
Cuivre — — .	35	105	196	360	485	720	1 190	1 790
Vitesse moyenne	2 200	1 800	1 600	1 500	1 400	1 350	1 100	800
Dimensions des poulies en millimètres : diamètre	50	80	100	130	150	240	240	270
Dimensions des poulies en millimètres : largeur	25	50	60	80	95	150	150	200
Force absorbée en chevaux	0,5	1	2	3,7	5,5	7,5	11,9	17,8
Prix	350	475	625	900	1 100	1 400	2 000	2 800

La Société Gramme construit aussi des machines d'autres types et de toutes puissances.

La figure 24 représente une machine à 6 pôles, comportant 3 paires de balais dont on peut faire varier le calage au moyen d'une vis sans fin. Chaque porte-balais contient deux balais afin d'offrir une plus grande section à l'écoulement du courant. Le diamètre de l'anneau étant assez grand, la vitesse à la cir-

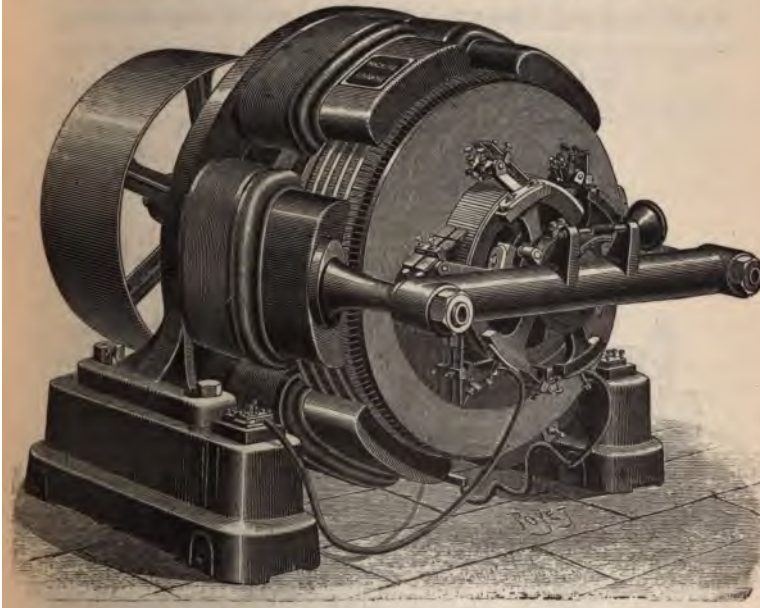


Fig. 24. — Machine Gramme multipolaire.

conférence est relativement grande pour une vitesse angulaire faible. Ce type permet de construire des dynamos tournant lentement, que l'on peut par conséquent actionner directement par un moteur sans transmission intermédiaire.

Machines Bréguet. — La maison Bréguet fabrique un certain nombre de machines qui sont des modifications du type

Gramme. Elle fournit, entre autres, pour la galvanoplastie les trois types ci-dessous :

Types.	Ampères.	Volts.
—	—	—
P L	35	5 à 10
R L	200	5 à 10
C L	500	5 à 10

La première de ces machines coûte 500 fr., la seconde 1,200, et la troisième 1,800 fr.

Machine Desroziers. — La figure 25 représente une machine multipolaire Desroziers construite par la maison

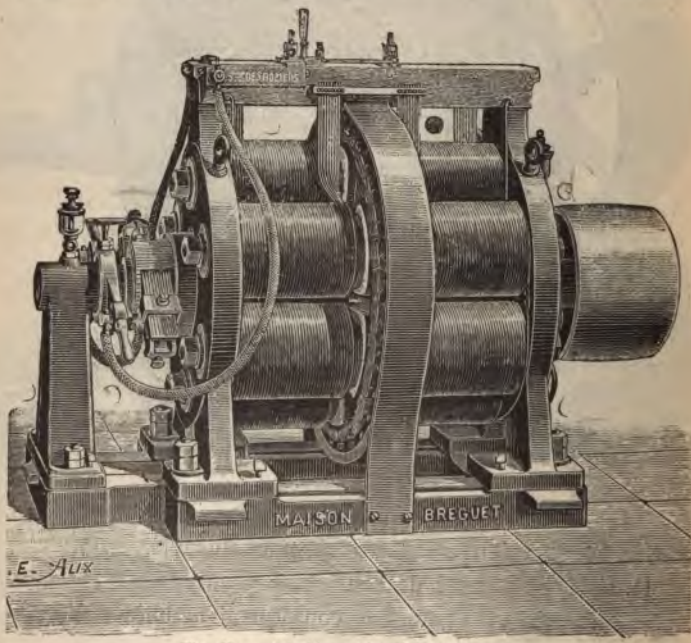


Fig. 25. — Machine multipolaire Desroziers.

Bréguet. L'induit de cette machine est en forme de disque, sans noyau de fer, ce qui supprime l'élévation de température

due à l'échauffement du noyau dans les machines à anneau ou à tambour, la perte d'énergie qui en résulte, et le danger que présente cet échauffement pour la conservation de l'isolant des fils. L'induit ne renfermant pas de fer, l'échauffement des fils est beaucoup moins considérable, ce qui permet d'augmenter la densité du courant dans l'induit.

La vitesse de rotation est naturellement faible et peut être abaissée de manière à permettre l'accouplement direct avec les machines à vapeur à 350 tours, et même à une vitesse encore moindre pour les machines très puissantes.

Parmi les types Desroziers, il faut citer les machines suivantes :

Types.	Ampères.	Volts.	Vitesse.
$T\frac{1.000}{260}$	1.200	70	350 tours.
$T\frac{1.200}{260}$	1.880	70	300 tours.
$T\frac{1.410}{260}$	2.500	70	300 tours.

La première de ces machines coûte 15.000 fr., la seconde 21.000. et la troisième 26.500 fr.

Machine Siemens. — La figure 26 montre une machine Siemens, type C^1, destinée à l'électro-métallurgie pour laquelle on a besoin de courants très intenses et de faible tension. Cette destination a nécessité, par conséquent, une transformation de la machine Siemens dont il a déjà été question. Les fils des inducteurs et de l'induit sont remplacés par des barres de cuivre, de section appropriée à l'intensité du courant qui doit les traverser, et isolées simplement les unes des autres par un petit espace. Cette dynamo fournit un courant de 1.000 ampères avec une force électromotrice de 3,5 volts environ.

Un certain nombre de ces machines sont utilisées à l'usine d'affinage de cuivre à Oker. Chaque dynamo y fournit le courant électrique à 12 grandes cuves disposées en série et précipite 1.2 kilogramme de cuivre par cuve et par heure, ce qui représente 350 kilogrammes de cuivre par 24 heures avec une dépense de force de 5 chevaux.

La maison Siemens et Halske a fourni un très grand nombre de machines de divers types, entre autres pour la fabrication des hypochlorites, pour le blanchiment des tissus et des pâtes à papier, pour l'extraction de l'aluminium, pour l'affinage du plomb, du cuivre, du nickel, de l'argent aurifère ou *doré-silver*, pour le traitement des minerais d'or, le travail des mattes cuivreuses, etc. C'est la maison dont les dynamos sont

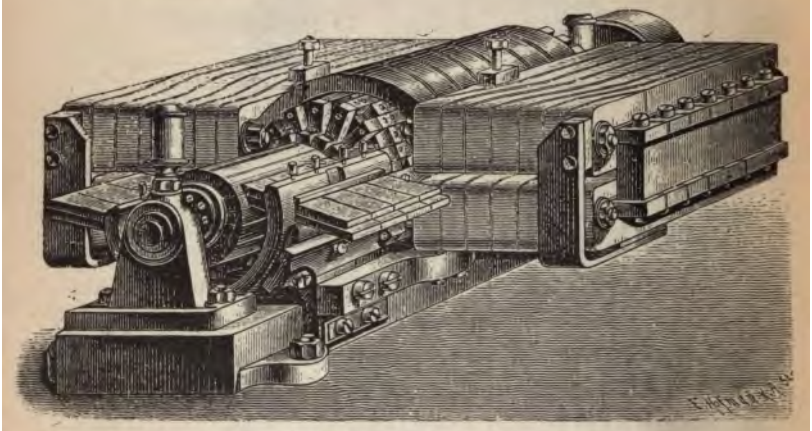


Fig. 26. — Machine Siemens pour électro-métallurgie.

les plus employées dans toutes les branches de l'électro-chimie et de l'électro-métallurgie.

Voici la liste des types de dynamos Siemens les plus récentes, soit pour la galvanoplastie, soit pour l'affinage des métaux :

Dynamos Siemens.

TYPES	VOLTS	AMPÈRES	WATTS	FORCE MOTRICE nécessaire en HP	VITESSE DE LA COURROIE m. par seconde	PRODUCTION EN 24 HEURES	PRIX en francs
c H 3 pour cuivrage.....	3	60	180	0,3	8	3,4 kg. de cuivre avec 2 groupes de bains réunis en tension..	315
c H 3 » nickelage.....	6	30	180	0,3	8	1,8 » nickel » 2 » » » ..	315
c H 4 » cuivrage.....	3	180	540	0,9	10	10 » cuivre » 2 » » » ..	475
c H 4 » nickelage.....	6	90	540	0,9	10	4,8 » nickel » 2 » » » ..	476
c L H 4 pour cuivrage.....	4	240	960	1,6	12	18 » cuivre » 3 » » » ..	810
c L H 4 » nickelage.....	6	160	960	1,6	12	8,4 » nickel » 2 » » » ..	810
c L H 4 B pour cuivrage.....	4	350	1400	2,3	12	30 » cuivre » 3 » » » ..	1.000
c L H 4 B » nickelage.....	6	250	1500	2,5	12	13 » nickel » 2 » » » ..	1.000
c L H 5 Affinage du cuivre.....	14	160	2240	3,5	12	190 kg. de cuivre pur dans 42 bains réunis en tension.....	1.190
c L H 6 »	20	200	4000	6,2	16	340 » » » 60 » » »	1.690
c L H 7 »	25	240	6000	9,2	16	510 » » » 75 » » »	2.250
c L H 8 »	35	240	8400	13	16	720 » » » 105 » » »	2.815
c L H 14 »	40	400	16000	25	16	1380 » » » 120 » » »	4.000
c L H 17 »	70	400	28000	43	20	2400 » » » 210 » » »	5.500
c L H 19 »	70	600	42000	65	20	3600 » » » 210 » » »	7.325
c L H 20 »	70	800	56000	86	20	4800 » » » 210 » » »	8.750
c J 51) Pour accouplement direct	37	2000	74000	114	20	6280 » » » 111 » » »	12.750
c J 58)	45	2200	99000	152	20	8400 » » » 135 » » »	17.225
c J 76)	37	3300	122100	188	20	10370 » » » 111 » » »	25.625
c J 81)	45	3300	148500	228	20	12610 » » » 135 » » »	27.500

Ces dynamos, à l'exception des types CH³ et CH⁴, sont construites pour marcher jour et nuit.

Dynamo Edison-Hopkinson. — Une machine Edison-Hopkinson, construite par MM. Mather et Platt, à Manchester, est représentée par la figure 27. Des dynamos de ce

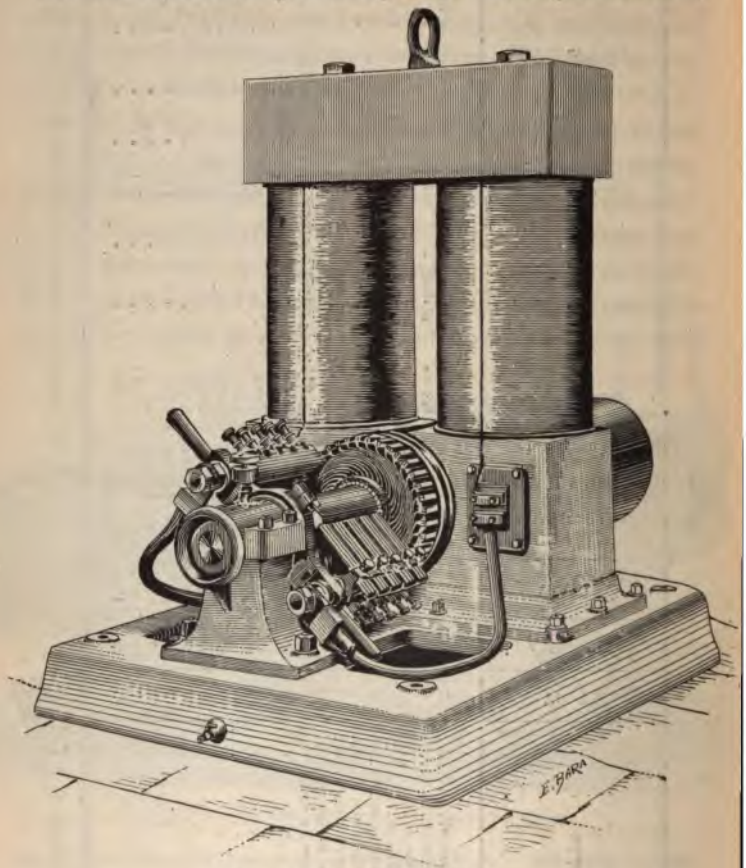


Fig. 27. — Dynamo Edison-Hopkinson.

genre sont utilisées dans plusieurs usines électro-métallurgiques, notamment par MM. Vivian, et par M. Lambert et Cie, à Swansea. Les machines Mather et Platt furent aussi employées

par le Dr Kleiner dans l'usine installée à Fyldesley, en vue de fabriquer de l'aluminium par son procédé. La machine dont nous donnons le dessin (figure 27), pèse 5,328 kilogrammes ; les noyaux des électro-aimants et les pièces polaires sont en fer doux de première qualité. Le noyau de l'armature est formé de 1.000 disques très minces en fer au bois, et isolés par du papier paraffiné. Cette machine est excitée en dérivation.

Les fils des inducteurs pèsent 235 kilogrammes et offrent une résistance de 3,74 ohms. Ceux de l'armature se composent de 74 barres de cuivre, isolées les unes des autres par un ruban en caoutchouc, et ont une résistance totale de 0.016 ohm. Le collecteur est formé de barres de cuivre isolées par du mica. Les balais sont au nombre de dix.

A une vitesse de 400 tours à la minute, cette dynamo débite 1.000 ampères sous 50 volts. Son rendement électrique est de 95 à 96 pour cent, et le rendement industriel de 90 à 94 pour cent.

Les dynamos Thury. — Les dynamos Thury, construites par la Compagnie de l'Industrie électrique dans ses usines à Paris, Genève et Gênes, se font, suivant leur puissance, à 2, 4, 6, 8 ou 12 pôles.

Les dynamos bipolaires ne présentent aucune disposition saillante ; elles ont un induit à tambour avec un nombre impair de sections.

Les types multipolaires sont remarquables par leur faible vitesse angulaire et leur rendement industriel.

Les machines Thury ont donné d'excellents résultats dans toutes les usines électrolytiques où elles ont été mises en usage. A citer l'usine de la *Société Electro-Métallurgique Française* (Aluminium), à La Praz, en Savoie, qui compte

un certain nombre de dynamos Thury, entre autres deux machines unipolaires, et les usines de la *Société Electro-chimique* de Vallorbes et de Saint-Michel (chlorate de potasse).

Fig. 28. — Dynamo de 400 chevaux de la Compagnie de l'Industrie électrique, Genève.

Le matériel électrique fourni par la Compagnie de l'Industrie électrique à l'usine de Vallorbes, se compose de :

10 dynamos de 160 chevaux, type HDT, et de

10 » *600* » type octogonal ou vertical ;

et celui livré à l'usine de Saint-Michel, de :

12 dynamos de 160 chevaux, type HDT, et de
2 » 400 » à 12 pôles.

Les dix premières machines de l'usine de Vallorbes ont été mises en marche en juin 1890, et les deux de 600 chevaux en décembre 1892. Les douze machines de 160 chevaux de l'usine de Saint-Michel ont été mises en marche en mars 1894, et les deux machines de 400 chevaux au commencement de 1896.

La figure 28, représente une de ces dynamos de 400 chevaux, et la figure 29, une dynamo de 160 chevaux.

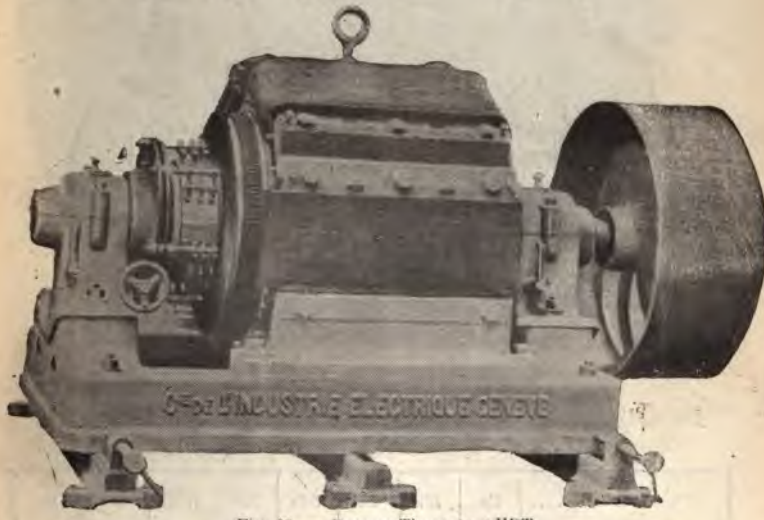


Fig. 29. — Dynamo Thury, type HDT.

Les dynamos de ce dernier type, en usage dans les deux fabriques de chlorate de potasse précitées, ne sont toutefois pas commandées par des courroies, ainsi que pourrait le faire croire notre dessin, mais par accouplement direct avec les turbines.

La Compagnie de l'Industrie électrique a aussi fourni

un certain nombre de dynamos Thury, entre autres deux machines unipolaires, et les usines de la *Société Electro-chimique* de Vallorbes et de Saint-Michel (chlorate de potasse).

Fig. 28. — Dynamo de 400 chevaux de la Compagnie de l'Industrie électrique, Genève.

Le matériel électrique fourni par la Compagnie de l'Industrie électrique à l'usine de Vallorbes, se compose de :

10 dynamos de 160 chevaux, type HDT, et de
10 » 600 » type octogonal ou vertical ;

et celui livré à l'usine de Saint-Michel, de :

12 dynamos de 160 chevaux, type HDT, et de
2 » 400 » à 12 pôles.

Les dix premières machines de l'usine de Vallorbes ont été mises en marche en juin 1890, et les deux de 600 chevaux en décembre 1892. Les douze machines de 160 chevaux de l'usine de Saint-Michel ont été mises en marche en mars 1894, et les deux machines de 400 chevaux au commencement de 1896.

La figure 28, représente une de ces dynamos de 400 chevaux, et la figure 29, une dynamo de 160 chevaux.

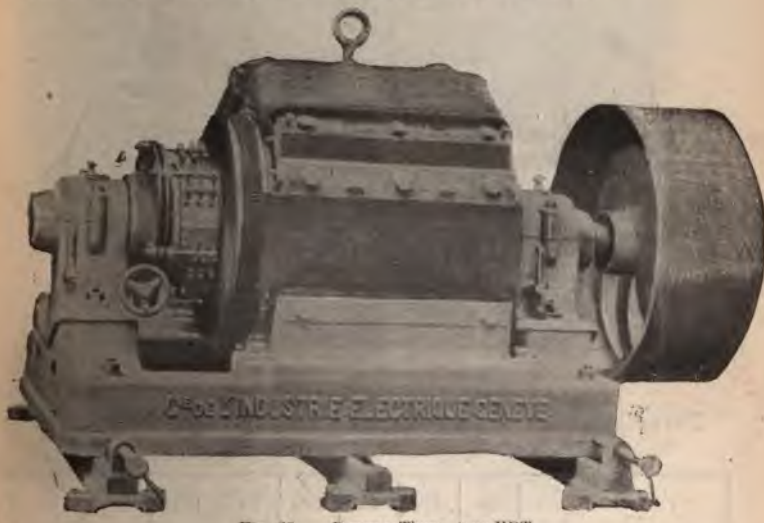


Fig. 29. — Dynamo Thury, type HDT.

Les dynamos de ce dernier type, en usage dans les deux fabriques de chlorate de potasse précitées, ne sont toutefois pas commandées par des courroies, ainsi que pourrait le faire croire notre dessin, mais par accouplement direct avec les turbines.

La Compagnie de l'Industrie électrique a aussi fourni

chevaux à axe vertical. Parmi les fortes machines construites

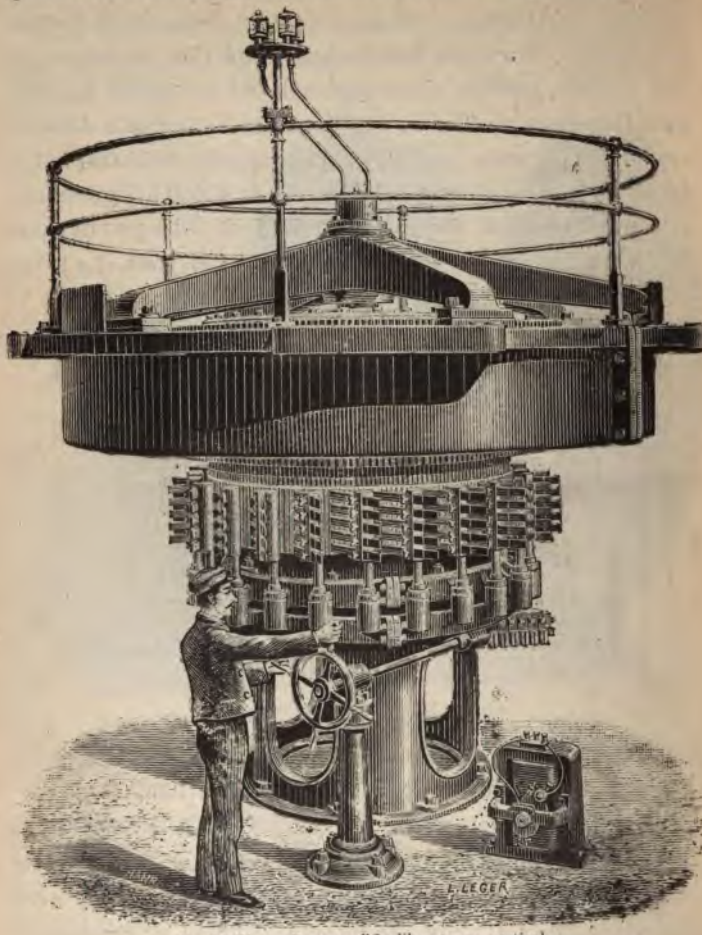


Fig. 32 (1). — Dynamo d'Oerlikon à axe vertical.

par cette usine il nous faut mentionner : 4 dynamos de 800

(1) La petite dynamo au bas de la figure représente une machine d'Oerlikon de 1 cheval.

chevaux à axe horizontal faisant 240 tours à la minute, et 3 dynamos débitant 500 ampères soit 700 volts. Ces trois dernières machines sont destinées à une fabrique française de soude électrolytique.

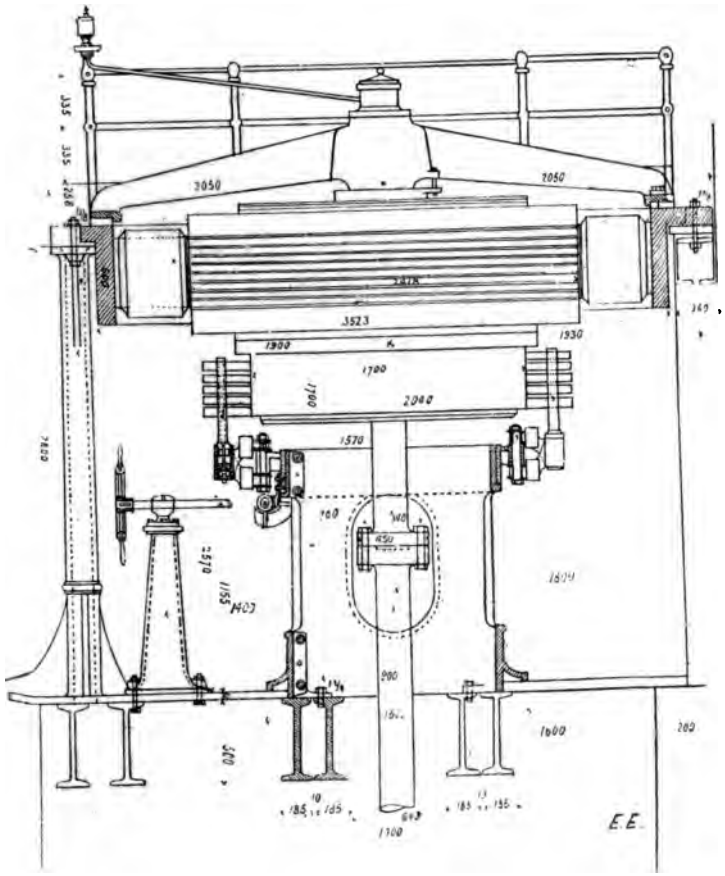


Fig. 33. — Coupe de la dynamo a axe vertical.

Le matériel électrique de l'usine de la *British Aluminium Co*, installé depuis peu à Foyers, sort aussi des ateliers d'Oer-

likon. Les dynamos, d'une grande puissance, y sont au nombre de cinq. Chacune débite 7.000 ampères et 64 volts. Elles sont directement montées sur l'arbre vertical des turbines, et marchent à une vitesse de 150 tours à la minute. Le poids de la machine complète est de 34.000 kilogrammes. La figure 32 représente une de ces dynamos mise en place; et la figure 33 une coupe, permettant de se rendre compte de sa construction.

L'inducteur, en fonte douce, est supporté par plusieurs colonnes fixées au plancher de la salle aux machines. Ces colonnes ont été supprimées sur le dessin pour ne pas cacher les détails. Cette dynamo a 24 pôles excités en dérivation, disposés de manière à ce que les bobines, qui pèsent chacune 50 kil. 802, puissent être facilement mises en place.

L'armature a un diamètre extérieur de $2^{m}428$. Le noyau est formé de lames de fer doux supportées par une solide monture en fonte.

L'enroulement est du système tambour multipolaire. Les barres sont placées sur la périphérie du noyau en fer et passent dans des trous aménagés dans cinq disques en cuivre jaune, placés à cet effet dans le corps de l'armature. Les barres sont parfaitement isolées aux points où elles traversent les disques. L'armature ainsi construite est donc suffisamment solide pour ne pas avoir besoin d'être frétée, mais elle ne l'est pas moins. Son diamètre étant très grand, sa vitesse périphérique est par conséquent très élevée et il y aurait lieu de craindre des déformations.

Le collecteur a $1^{m}828$ de diamètre et une surface de $0^{m}38$ de longueur. Il se compose de 216 segments en bronze dur, d'une composition spéciale. L'isolement est obtenu avec des feuilles de mica. Outre ce collecteur, l'armature porte deux collecteurs auxiliaires destinés à faire les connexions des

barres, ce qui permet d'enlever, de replacer ou de remplacer le collecteur principal par un nouveau collecteur, sans toucher au bobinage de l'armature.

Le dispositif adopté par les porte-balais est le suivant : Deux larges cercles en cuivre coulé, fixés horizontalement sur un support en fonte, sont munis chacun de 12 porte-balais en bronze. Comme chaque porte-balais a 5 balais, 120 entourent donc le collecteur. Ces balais peuvent être facilement déplacés autour du collecteur au moyen d'une roue à main.

Le poids total de la partie mobile, turbine, collecteur et induit, s'élève à 12 tonnes. Aussi a-t-on soulagé le pivot de la turbine par un dispositif hydraulique spécial qui compense un peu ce poids.

Fig. 34. — Armature d'une dynamo d'Oerlikon.

La puissance garantie par la firme d'Oerlikon pour ces machines, est de 480 kilowatts, aux conditions suivantes : Chaque machine doit marcher consécutivement et à pleine charge pendant 7 jours, le jour à 24 heures, sans étincelles aux balais, même si l'on varie brusquement la charge, et sans échauffement excessif, de quelle partie de la machine que ce soit.

La figure 35, représente une dynamo de 350 chevaux,

débitant 1.300 ampères sous 189 volts, que la fabrique d'Oerlikon a construite pour une usine de chlorate de potasse.

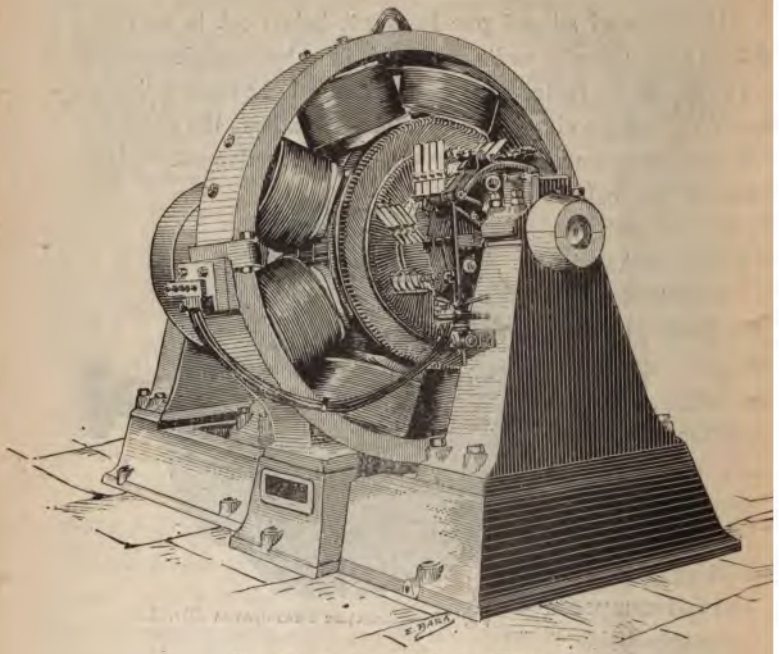


Fig. 35. — Dynamo d'Oerlikon de 350 chevaux.

Les dynamos Hillairet. — Ce constructeur a établi plusieurs machines multipolaires pour électrolyse, parmi lesquelles nous ne citerons que celles de l'usine d'affinage de cuivre à Dives, et celles de l'usine d'aluminium de MM. Bernard frères (actuellement Société Industrielle de l'Aluminium et des Alliages métalliques, à Saint-Michel), en Savoie. Ces messieurs avaient chargé M. Hillairet de la construction de deux dynamos qui débitent, l'une 4.000 ampères et 80 volts, l'autre 4.000 ampères et 50 volts. Les dynamos qui servent à Dives

ont été construites sur le même modèle et débitent 4.000 ampères et 30 volts.

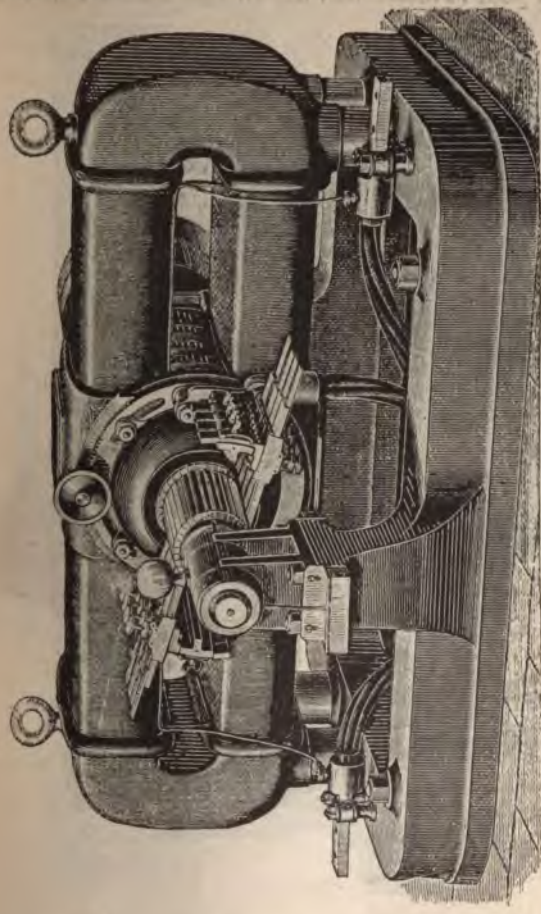


Fig. 76. — Dynamo Chamberlain et Hookham.

Parmi l'énorme quantité de dynamos utilisées en électrochimie et dont la construction varie plus ou moins, nous devons encore mentionner les suivantes :

Les machines *Brush* qui ont été utilisées par MM. Cowles, à Milton, pour la fabrication des alliages d'aluminium, et par

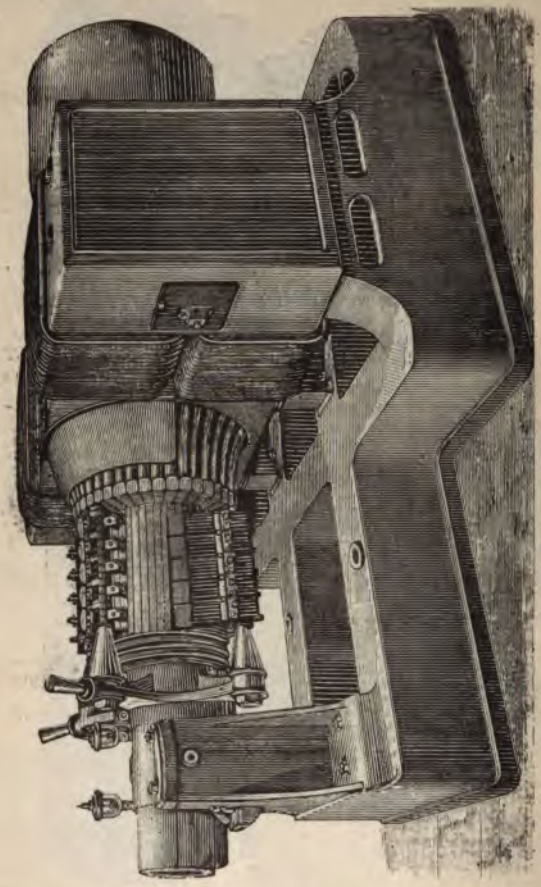


Fig. 37. — Dynamo Elwell Parker.

la Pensylvania Lead Company dans ses usines à Pittsburgh pour l'affinage du plomb ;

Celles de *Chamberlain* et *Hookham*, qui servent à l'affinage du cuivre chez MM. Elliot et Cie, à Pembrey ;

Celles de *Elwell Parker*, qui sont employées aux affineries de cuivre de Mersey, à Widnes, dans le Lancashire ;

Celles de *Gülcher*, dont on fait usage dans les usines de MM. Lambert et Cie et de MM. Vivian à Swansea ;

Celles de *Mather*, construites par la *Eddy Electric Manufacturing Co*, de Windsor, au Connecticut, dynamos fort estimées en Amérique, et qui fonctionnent entre autres aux usines de la *Bridgeport Copper Company*, à Bridgeport, au Connecticut, et à celles de la *Electrolytic Copper Company*, à Ansonia, également au Connecticut ;

Celles de *Hochhausen*, de la *Excelsior Electric Co*, de New-York, dont on se sert pour l'affinage des cuivres dans les usines de M. Edward Balbach et fils, à Newark (New-Jersey), dans celle de la *St-Louis Smelting and refining Co*, à Saint-Louis (Missouri), et dans la *Omaha and Grand Smelting Co*, à Omaha (Nebraska), etc. ;

Celles de la *Westinghouse Company*, utilisées dans les affineries de cuivre de la *Anaconda Mining Company* :

Et enfin celles d'*Elmore*, employées par MM. Williams Forster et Cie, à Swansea, et celles de *Crompton*, utilisées aussi par les mêmes et par MM. Vivian, à Swansea.

SALLE DES MACHINES. — ENTRETIEN DES DYNAMOS. PRÉCAUTIONS A PRENDRE.

L'emplacement choisi pour une dynamo doit permettre l'accès facile de tous ses organes, et la salle dans laquelle elle se trouve doit être à l'abri de l'humidité, et maintenue froide au moyen d'une bonne ventilation.

Quand les dynamos ne sont pas directement attelées sur leurs moteurs, elles sont placées sur une double glissière, formée de deux rails entre lesquels s'engagent les boulons du

bâti de la machine. Ce dispositif permet de tendre les courroies de transmission. A cet effet, on déplace la dynamo avec des leviers, ou mieux encore, à l'aide de vis de rappel.

Il faut que les machines soient toujours entretenues dans l'état de propreté le plus parfait, car sur les parties isolantes, les poussières et l'humidité peuvent occasionner des dérivations et des pertes de courant, et sur les parties métalliques, telles que le collecteur et les balais, elles créent une résistance et absorbent du travail.

Une machine électrique est toujours construite pour marcher à un nombre de tours déterminé, nombre qui est indiqué par le constructeur. La vitesse doit être vérifiée de temps à autre. Pour pouvoir constater si l'intensité et la différence de potentiel se maintiennent dans les limites voulues, chaque machine nécessite l'installation d'un ampèremètre et d'un voltmètre. Il est urgent que l'on se rende, de temps en temps, compte du fonctionnement de la machine en surveillant sa température. Elle ne doit jamais s'échauffer au point de devenir trop chaude au toucher.

L'entretien des balais demande beaucoup de soins à cause des étincelles qui se produisent aux points de contact entre les balais et le collecteur et qui peuvent détériorer ce dernier. Il doit donc y avoir un bon contact entre le collecteur et les balais. Il faut pour cela que ces derniers soient appliqués sur le collecteur et fassent un peu ressort. Toutefois, si la pression était trop forte, les lames du collecteur s'useraient. Lorsque la surface du collecteur est inégale et la pression des balais insuffisante, il se produit des étincelles. Quand une dynamo ne fonctionne pas, les balais doivent toujours rester relevés.

Ces derniers sont formés soit par des faisceaux de fils de cuivre, soit d'une toile à tissu serré faite avec des fils de cuivre. Cette toile coupée en bandes de la dimension voulue et

enroulée ensuite un certain nombre de fois autour d'un mandrin forme, lorsque ce dernier est enlevé, un tube dont on fait une lame en l'aplatissant dans une matrice dont les dimensions intérieures correspondent à celles du balai. Ces balais s'usent d'une façon uniforme et se laissent bien appliquer sur le collecteur. On peut les préparer soi-même très économiquement, en achetant des toiles métalliques mises au rebut dans les papeteries, toiles qui se vendent à très bon compte. Ces toiles sont découpées, puis soigneusement brossées et décapées dans un bain d'acide sulfurique dilué, et finalement bien lavées à l'eau pure. Une fois sèches, elles sont prêtes à être transformées en balais. Il est à remarquer ici, qu'aujourd'hui on remplace de plus en plus les balais métalliques par des frotteurs en charbon de cornue ou, ce qui vaut encore mieux, en charbon de cornue graphité. Le contact entre les frotteurs et le collecteur est parfait, et l'usure de ce dernier est moins rapide.

Les porte-balais doivent être toujours très propres, et l'on vérifie souvent le contact entre les porte-balais et leurs boulons. Il ne devra jamais y avoir d'huile ou de la poussière entre les boulons et la pièce qui les supporte.

La poussière de cuivre qui se dépose sans cesse sur le collecteur et les organes qui l'environnent, doit être enlevée chaque jour à l'aide d'un soufflet. Lorsque la surface du collecteur, qui doit toujours être parfaitement brillante, est endommagée par des étincelles, on la polit avec du papier d'émeri. Les irrégularités trop fortes sont enlevées à la lime. Ce polissage demande les plus grands soins, car si la surface n'était pas parfaitement cylindrique et circulaire, il se produirait beaucoup d'étincelles qui ne feraient qu'aggraver les défauts. Quand ceux-ci sont trop graves, il faut passer le collecteur au tour. En fixant au bâti un chariot de tour, on peut faire ce

travail sans démonter la dynamo. Lorsqu'on huile légèrement la surface du collecteur, on parvient à diminuer les étincelles ; mais il faut agir avec précaution, car la couche d'huile doit être extrêmement mince et essuyée soigneusement avec un chiffon sec. Un graissage mal fait produirait une augmentation d'étincelles.

Pour les autres accidents qui pourraient survenir, tels que rupture du fil dans une bobine de l'armature, court-circuit dans les bobines inductrices, etc., nous renvoyons nos lecteurs aux traités d'électricité.

Il faut éviter qu'aucun objet en fer ne se trouve près des pôles de la machine, car il pourrait y être attiré ; il faut également éviter, à proximité des dynamos, toute espèce de travail pouvant produire de la limaille de fer.

Pour le graissage on ne se servira pas de burette en fer. On ne détachera jamais les conducteurs du circuit pendant que la dynamo est en marche.

Le nettoyage d'un organe quelconque d'une dynamo, ne se fera qu'avec des chiffons de toile non pelucheux, jamais avec des déchets de coton. Pour le graissage des paliers des machines, on n'emploiera que des graisses minérales de première qualité.

CHAPITRE V

APPAREILS ET MÉTHODES DE MESURES ÉLECTRIQUES

OBSERVATIONS PRÉLIMINAIRES

Toutes ou presque toutes les mesures électriques nécessitent l'emploi de galvanomètres. Ces appareils reposent sur la propriété que possèdent les courants de faire dévier l'aiguille aimantée. Afin d'augmenter l'effet du courant sur cette dernière, on la place dans un cadre rectangulaire autour duquel on enroule plusieurs fois le conducteur, en suivant toujours le même sens. L'action du courant se trouve ainsi multipliée par le nombre de spires du conducteur. On peut encore augmenter la sensibilité de l'appareil en soustrayant l'aiguille à l'action de la terre, par le système astatique. Les galvanomètres sont généralement des appareils de précision qui ne servent que dans les laboratoires. Parmi les plus connus, il faut citer ceux de Nobili, de W. Thomson, de Wiedemann, de Deprez-d'Arsonval, de Ducretet et Lejeune, etc. — Les galvanomètres de ces deux derniers diffèrent essentiellement des précédents en ce que l'aimant est fixe et que le cadre, sur lequel est enroulé le circuit dans lequel passe le courant à mesurer, est mobile.

Tous ces appareils exigent des calculs souvent compliqués et des manipulations délicates. Nos lecteurs trouveront de plus amples renseignements sur ces instruments de précision dans le *Manuel d'Electricité Industrielle* de C. Tainturier (1).

Il existe des modèles de galvanoscopes portatifs destinés uniquement à reconnaître l'existence d'un courant. Ils servent

(1) Paris, J. Fritsch, éditeur.

également à découvrir certains défauts dans les machines et les canalisations.

Dans les usines électrolytiques on mesure les courants au moyen d'appareils industriels qui ne sont que des indicateurs de potentiel et dont la lecture donne directement l'intensité ou la différence de potentiel.

Voici la description succincte de quelques-uns de ces appareils, qui au point de vue pratique rendent les mêmes services que les instruments coûteux, délicats à manipuler, et qu'on ne peut confier à des manœuvres.

MESURE DE L'INTENSITÉ

Ampèremètre Deprez-Carpentier. — L'ampèremètre est destiné aux mesures de l'intensité. Celui de Deprez-Carpentier est formé de deux bobines de gros fil (proportionné à l'intensité du courant à mesurer), entre lesquelles est disposé un petit barreau en fer doux, mobile, autour d'un axe qui lui est perpendiculaire et sur lequel est fixée une aiguille très légère se déplaçant sur un cadran, portant une graduation tracée empiriquement par comparaison, avec un appareil étalon et donnant directement l'intensité du courant en ampères.

Fig. 38. — Ampèremètre Deprez-Carpentier

Le barreau en fer doux est polarisé par l'action de deux aimants demi-circulaires très puissants. Le courant doit toujours traverser l'appareil dans une direction donnée. On place l'ampèremètre directement sur le circuit en reliant le pôle positif à la borne de gauche, et le pôle négatif à celle de droite.

Lorsqu'on ne connait pas le sens du circuit, on place l'ampèremètre de n'importe quelle façon, et quand l'aiguille dévie en dehors de l'échelle, on intervertit la position de l'appareil.

Ampèremètre Richard. — Cet appareil se compose d'un électro-aimant A à deux branches, devant lequel se trouve une pièce de fer B mobile autour d'un axe parallèle aux branches de l'électro-aimant. Cette pièce de fer, en forme d'hélice, présente une surface gauche et inclinée par rapport au plan perpendiculaire à l'axe autour duquel elle tourne. La courbure est telle que lorsque la pièce

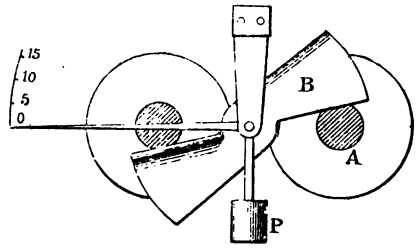


Fig. 39. — Ampèremètre Richard.

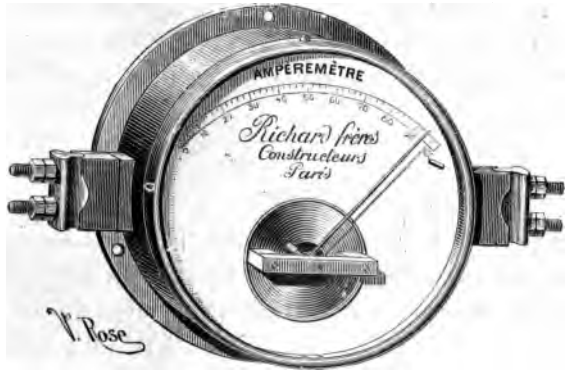


Fig. 40. — Ampèremètre Richard.

dévie au passage du courant sa surface se rapproche de l'électro-aimant. Les lignes de force tendent par conséquent à se

raccourcir; un contrepoids P tend sans cesse à ramener au zéro l'aiguille légère fixée à l'hélice. Cet appareil permet d'obtenir pour l'aiguille de grandes déviations angulaires. Les angles sont proportionnels aux intensités.

MESURE INDIRECTE DE L'INTENSITÉ

On fait passer le courant dans une résistance connue, de section telle qu'il ne puisse se produire d'élévation de température qui modifierait la résistance R. Soit E la différence de potentiel entre les deux extrémités de cette résistance et I l'intensité du courant, on a d'après la loi d'Ohm : $I = \frac{E}{R}$.

Cette méthode convient surtout pour la mesure des courants très intenses qui ne permettent pas d'intercaler directement un galvanomètre dans le circuit.

On peut aussi faire traverser le courant à mesurer dans une cuve électrolytique convenable pendant t secondes. Les solutions les plus employées à cet effet sont le sulfate de cuivre, le sulfate de zinc et le nitrate d'argent. On pèse le métal déposé et l'on calcule par les équivalents électrochimiques le nombre correspondant de coulombs Q. On a alors pour l'intensité : $I = \frac{Q}{t}$.

MESURE DES DIFFÉRENCES DE POTENTIEL

Pour mesurer la différence de potentiel entre deux points donnés, on se sert d'appareils appelés voltmètres et qui sont basés sur le principe suivant : Lorsqu'on intercale une dérivation D E en deux points d'un circuit A B C, il y a diminution entre ces points de résistance, et de différence de potentiel. Quand la dérivation aura une grande résistance, le courant qui la traverse sera donc très faible, le régime primitif du circuit n'aura pas varié d'une manière sensible; et la diffé-

rence de potentiel entre D et E sera la même. Or la loi d'Ohm donne :

$$E = I\,R$$

La différence de potentiel E entre deux points d'un conducteur est proportionnelle à l'intensité I du courant qui le traverse, de sorte qu'un appareil qui donne l'intensité I dans la dérivation peut servir à déterminer la différence de potentiel E. A cet effet, on pourra employer un instrument pareil aux ampèremètres, mais construit de manière à offrir une résistance considérable.

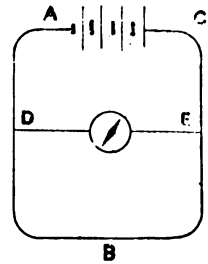


Fig. 41.

Voltmètre Desprez-Carpentier. — A part les deux bobines de gros fil remplacées ici par une seule bobine de fil très fin, qui présente par suite une grande résistance, ce voltmètre a beaucoup de ressemblance avec l'ampèremètre précédemment décrit. Comme la résistance du voltmètre est constante, d'après la loi d'Ohm, l'intensité du courant qui le traverse est proportionnelle à la différence de potentiel. La résistance de la bobine de cet appareil est généralement de 2.000 ohms.

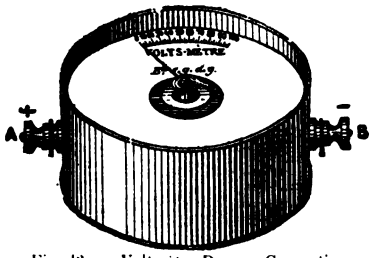


Fig. 42. — Voltmètre Desprez-Carpentier

Voltmètre Richard. — Le voltmètre Richard, établi comme l'ampèremètre du même constructeur, est muni d'une résistance supplémentaire, afin que l'intensité ne soit pas trop grande pour la grosseur du fil. Les noyaux de fer de l'électro-aimant

sont très courts, de manière à diminuer autant que possible l'hystérésis; et la distance d'entrefer, entre l'armature et l'électro, est suffisamment grande pour que ce phénomène n'ait qu'une action à peine sensible sur les indications fournies par l'appareil.

Emploi des voltmètres. — Les voltmètres se placent toujours en dérivation entre les deux points dont on veut déterminer la différence de potentiel. Lorsque, par exemple, on veut étudier un bain électrolytique, on relie la cathode et l'anode aux bornes du voltmètre. Mais comme le passage prolongé du courant pourrait échauffer le fil de la bobine, on ne le laisse que juste le temps nécessaire pour en faire la lecture. Il faut par conséquent établir un interrupteur sur la dérivation, ou, ce qui est plus simple encore, ne fermer le circuit que pendant le temps nécessaire, en venant appliquer contre le second point le fil terminal du circuit.

MESURE DES RÉSISTANCES

Mesure de la résistance d'un conducteur au moyen d'un ampèremètre et d'un voltmètre. — On fait passer dans un conducteur dont on veut mesurer la résistance un courant dont l'intensité I est déterminée avec un ampèremètre, et dont la différence de potentiel E, aux deux extrémités de la résistance est établie au moyen d'un voltmètre. D'après la loi d'Ohm, on aura :

$$R = \frac{E}{I}.$$

Le courant doit nécessairement être assez faible pour ne pas échauffer le conducteur et modifier ainsi la résistance.

Ces appareils permettent de mesurer la résistance intérieure d'une pile ou d'un accumulateur. En prenant la différence de potentiel en circuit ouvert entre les deux pôles, on a la force électromotrice E. On ferme ensuite la pile ou l'accu-

mulateur sur une résistance et on mesure l'intensité du courant, et en même temps la différence de potentiel e entre les deux pôles. La résistance intérieure ρ est représentée par

$$\rho = \frac{E - e}{I}.$$

Mesure de la résistance des électrolytes. — Pour mesurer la résistance d'un liquide, d'une solution ou d'un électrolyte quelconque, on ne peut employer les méthodes ordinaires.

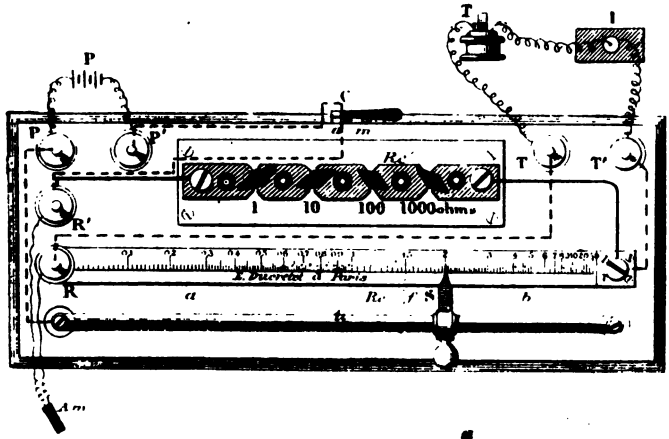


Fig. 13. — Pont de Kohlrausch.

En effet, il se produit sous l'action des courants continus une force électromotrice de polarisation qui occasionne un accroissement apparent de résistance. M. Kohlrausch a eu l'idée d'appliquer à la mesure de cette classe de conducteurs, la méthode du pont de Wheatstone, en remplaçant simplement le courant produit par la pile par le courant alternatif d'une bobine d'induction, courant qui ne peut produire d'électrolyse, ni par conséquent de force électromotrice de polarisation. Le galvanomètre est alors remplacé par un téléphone

qui accuse très nettement à l'oreille un sondès qu'il passe un courant dans la diagonale correspondante. Quand le téléphone ne rend plus aucun son, la relation d'équilibre est satisfaite.

La figure 43 représente l'appareil de Kohlrausch. Les branches de proportion sont prises sur une tige graduée au-dessus de laquelle glisse un curseur. La branche de comparaison est un rhéostat. L'électrolyte à mesurer est intercalé dans la quatrième côte du pont.

CONSTANTES RELATIVES AU TRAVAIL ÉLECTRIQUE

Le travail W développé par un courant d'intensité I, traversant une résistance R pendant un temps t est exprimé en kilogrammètres (kgm) par l'expression :

$$W \text{ (en kgm)} = \frac{R\ I^2\ t}{g}.$$

Ce même travail est exprimé en calories (kg-d) par l'équation :

$$W \text{ (en kg d)} = \frac{R\ I^2\ t}{g \times 425}.$$

dans laquelle 425 est le chiffre généralement adopté pour l'équivalent mécanique de la chaleur.

L'énergie W' d'un courant électrique d'une intensité I et d'une force électromotrice E pendant un temps t est donnée en kilogrammètres (kgm) par l'expression :

$$W' \text{ (en kgm)} = \frac{E\ I\ t}{g}.$$

Elle sera représentée en chevaux-vapeur par l'équation :

$$W' \text{ (en Chx)} = \frac{E\ I\ t}{g \times 75}.$$

et en grandes calories (kg-d) par la formule :

$$W' \text{ (en kg-d)} = \frac{E\,I\,t}{g \times 425}.$$

Il suffit donc pour trouver la quantité d'énergie fournie par une source unique d'électricité et dépensée dans tout un système, ou dans les électrolyseurs ou seulement dans le travail de décomposition, de remplacer dans les diverses expressions donnant W' en (kgm), en (Chx) en (kg-d), le symbole E par la force électro-motrice de la source d'électricité, par la force électromotrice ou différence de potentiel à l'entrée et à la sortie de l'électrolyte, c'est-à-dire à l'anode et à la cathode et par la force électro-motrice minima de décomposition.

CHAPITRE VI

PRINCIPES DE CHIMIE, DE THERMO-CHIMIE ET D'ÉLECTRO-CHIMIE

OBSERVATIONS PRÉLIMINAIRES

Les *corps simples* sont des corps dont on n'a pu jusqu'à présent retirer qu'une seule matière. Ils se divisent en *métaux* et en *métalloïdes*. Les premiers conduisent bien l'électricité et la chaleur, possèdent un éclat particulier, appelé éclat métallique, et forment au moins un oxyde basique avec l'oxygène ; les seconds n'ont généralement pas cet éclat, conduisent mal l'électricité et la chaleur, et ne forment jamais d'oxydes basiques avec l'oxygène.

Un *alliage* est un mélange homogène ou une combinaison de métaux.

On appelle *molécules* les plus petites quantités de matière existant à l'état libre, et *atomes* les plus petites quantités des corps simples entrant dans un molécule. Les corps sont donc constitués de molécules et celles-ci sont composées par la juxtaposition d'un nombre entier d'atomes.

Les poids relatifs des molécules ont reçu le nom de *poids moléculaires* et les poids relatifs des atomes, c'est-à-dire les plus petits poids des corps simples entrant dans les poids moléculaires de corps composés, ont été dénommés *poids atomiques*. On rapporte ces derniers à celui de l'hydrogène pris comme unité.

Les *équivalents* sont les proportions pondérales, selon lesquelles les corps se combinent ou se remplacent. Ils correspondent aux poids atomiques ou à des sous-multiples de ces derniers,

On nomme *atomicité* ou *valence* la capacité de combinaison des atomes. C'est ainsi que un atome de chlore se combine à un atome d'hydrogène, et que un atome d'azote se combine à trois atomes d'hydrogène.

Les corps simples diffèrent entre eux par leur capacité de combinaison pour l'hydrogène, celle-ci étant déterminée par le nombre d'atomes de cet élément qu'ils peuvent fixer.

L'hydrogène est *monoatomique* ou *monovalent*. Il en est de même du chlore, du brome, de l'iode et du fluor.

L'oxygène est *diatomique* ou *divalent*, car un atome d'oxygène se combine à deux atomes d'hydrogène. Il en est de même du soufre, du sélénium et du tellure.

L'azote est *triatomique* ou *trivalent*, lorsqu'il se combine avec trois atomes d'hydrogène. — Il en est de même du phosphore.

On se sert en outre des termes de *tetra-atomique* ou *tetra-valent*, *penta-atomique* ou *penta-valent* et *hexa-tomique* ou *hexa-valent*.

La valence des atomes des métalloïdes a été déterminée d'après les analyses des combinaisons formées avec l'hydrogène ; et celle des métaux, leurs combinaisons avec l'hydrogène étant peu connues, a été établie par leurs combinaisons avec le chlore, qui est également un élément monovalent.

La valence d'un atome n'est pas absolue. Ainsi l'iode est monovalent dans l'acide iohydrique I H et trivalent dans le chlorure d'iode $I Cl^3$. Le phosphore est trivalent dans le trichlorure de phosphore $P Cl^3$, et pentavalent dans le pentachlorure $P Cl^5$.

Certains corps en se combinant avec l'oxygène donnent des composés oxygénés appelés *anhydrides*. En se combinant avec l'eau, ces derniers donnent des *acides*. Les acides ont le

plus souvent une saveur piquante et rougissent le papier de tournesol bleu.

Les *alcalis* sont des corps composés qui neutralisent les acides et bleuissent le papier de tournesol rouge.

Un *sel* est un corps composé qui peut être formé par la combinaison d'un métal avec un métalloïde, ou d'un acide avec un alcali ou une *base*. Cette dernière est ordinairement un alcali ou un oxyde métallique.

Affinité. — L'affinité est la résultante des actions qui tiennent unis les divers éléments d'un corps composé. Le travail de l'affinité a pour mesure la quantité de chaleur dégagée par les transformations chimiques qui ont eu lieu dans l'acte de combinaison. C'est ainsi que dans la réaction $2\,H + O = H^2\,O$, la chaleur dégagée, qui est de 59 calories (kg-d) est équivalente à la somme de travail qu'il faudrait exécuter en sens inverse pour décomposer le corps formé en ses éléments primitifs.

Unités de chaleur. — On appelle *calorie* l'unité pratique de chaleur, c'est-à-dire la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1° centigrade un kilogramme d'eau. On a aussi adopté une unité pratique mille fois plus petite, généralement dénommée *petite calorie*. C'est la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1° centigrade un gramme d'eau. On distingue la calorie de la petite calorie par les symboles *kg-d* pour la première et *g-d* pour la seconde.

Chaleur dégagée (+) *ou absorbée* (—) *par les actions chimiques.* — Il y a émission ou absorption de chaleur dans toute action chimique et combinaison de corps en présence ou décomposition de substances composées dans toute action voltaïque ou électrolytique.

Toute combinaison formée avec dégagement de chaleur est dénommée *exothermique*.

La décomposition de corps formés avec dégagement de chaleur exige qu'on leur restitue, pour les réduire de nouveau en leurs éléments primitifs, une quantité de chaleur égale à celle qui a été dégagée au moment de leur formation. La décomposition se fait ainsi avec absorption de chaleur, elle est donc *endothermique*. Lorsqu'une combinaison est *endothermique*, ce qui arrive aussi, la décomposition est *exothermique*.

Dans toute combinaison, les substances qui dégagent le plus de chaleur sont celles qui se forment le plus facilement. Ainsi du charbon qui brûle, c'est-à-dire qui se combine à l'oxygène, donne généralement de l'acide carbonique (CO^2) et non de l'oxyde de carbone (C O). La première combinaison dégage 96,96 calories (kg-d) et la seconde seulement 29 (kg-d).

Dans toute décomposition, les substances qui absorbent le moins de chaleur sont celles qui se séparent le plus facilement. C'est pour cette raison que le chlorure d'or, ($Au\ Cl^3$), est plus facile à décomposer que le chlorure de sodium (Na Cl). Le premier nécessiterait 22,82 calories (kg-d) et le second 96,2 calories (kg-d).

Dans une solution renfermant plusieurs sels, le métal qui se sépare le plus rapidement est celui qui absorbe le moins de chaleur. Si l'on met dans une solution de chlorures d'or et de cuivre une lame d'aluminium, l'or se sépare avant le cuivre. Le chlorure d'or ($Au\ Cl^3$) en se formant n'a dégagé que 22,82 calories (kg-d) et le cuivre en a donné 51,63. — L'aluminium n'a mis en liberté l'or et le cuivre de cette solution chlorurée que parce que le chlorure d'aluminium ($Al^2\ Cl^6$) dégage en se formant un plus grand nombre de calories.

RELATIONS NUMÉRIQUES ENTRE LES DONNÉES THERMIQUES

Les relations numériques qui existent entre les données

thermiques peuvent être exprimées par la loi suivante, découverte en 1882, par le Dr Donato Tommasi :

Loi de Tommasi. — *Lorsqu'un métal se substitue à un autre dans une solution saline, le nombre des calories dégagées est, pour chaque métal, toujours le même, quelle que soit la nature du radical acide qui fait partie du sel* (1).

En se basant sur cette loi, M. D. Tommasi est arrivé à pouvoir dresser un tableau à l'aide duquel on peut déterminer *a priori* la chaleur de formation de *tous les sels solubles*, minéraux et organiques. Il a obtenu ce tableau en retranchant de la chaleur de formation du chlorure de potassium dissous les chaleurs de formation des autres chlorures également dissous. Ainsi le chiffre 4,6 cal., placé dans le tableau vis-à-vis du sodium, exprime la différence des chaleurs de formation entre le chlorure de potassium et le chlorure de sodium.

$$c\ Cl\,K\ (2) - c\ Cl\,Na = 6_{Na}\ (3)$$

Le chiffre 88,8 cal., placé vis-à-vis du zinc, représente la différence des chaleurs de formation entre le chlorure de potassium et le chlorure de zinc.

$$2 \times c\ Cl\,K - c\ Cl^2\,Zn = 9_{Zn}\ (4)$$

(1) Voir, pour plus de détails, le *Traité théorique et pratique d'électrochimie*, de D. Tommasi, page 857.

(2) La lettre *c* placée devant un sel indique la chaleur de formation de ce sel.

(3) Constante thermique du sodium.

(4) Constante thermique de zinc.

TABLEAU DES CONSTANTES THERMIQUES (D. TOMMASI)

Formule générale : $\blacktriangle = \delta - \theta$.

$\blacktriangle$ sel dont on cherche la chaleur de formation.

δ chaleur de formation du sel de potassium ayant le même radical acide du sel $\blacktriangle$.

θ constante thermique correspondant à la base du sel $\blacktriangle$.

Valeurs θ par rapport aux poids moléculaires des sels dissous.

Sels de sodium	4,6	calories.
» d'argent	87,4	»
» de thallium	62,3	»
» de magnésium	14,6	»
» de strontium	6,0	»
» de calcium	14,0	»
» de zinc	88,8	»
» de cadmium	105,4	»
» de manganèse	73,6	»
» de fer	101,6	»
» de nickel	108,8	
» de cobalt	106,8	»
» de cuivre	139,0	»
» de plomb	123,2	»
» d'étain	120,4	»
» d'ammonium	28,1	»
» d'hydrogène (acides)	61,5	»

Chaleurs de formation des principaux sels potassiques dissous.

Sels.	Chaleurs de formation.	
Fluorure (FlK)	98,4	calories.
Chlorure (ClK)	100,8	»
Bromure (BrK)	91,0	»
Iodure (IK)	74,7	»

Sels.	Chaleurs de formation.
Chlorate (ClO^3K)	96,0 calories.
Azotate (AzO^3K).....	96,1 »
Sulfate (SO^4K^2).....	196,2 »
Chromate (CrO^4K^2)	189,2 »
Bichromate ($Cr^2O^7K^2$)	191,4 »
Acétate ($C^2H^3O^2K$).....	95,6 »
Oxalate neutre ($C^2O^4K^2$)	193,2 »
» acide (C^2O^4KH).....	96,1 »

Nous allons maintenant montrer, par quelques exemples pris au hasard, l'exactitude de la loi et, en même temps, la manière dont il faut se servir du tableau des constantes thermiques.

Soit à déterminer, par exemple, la chaleur de formation du sulfate de cuivre dissous.

D'après la formule générale, on aurait :

$$c\ SO^4Cu = c\ SO^4K^2 - \theta_{Cu}\ (1)$$

$$c\ SO^4Cu = 196\ cal. - 139\ cal. = 57\ cal.\ (trouvé : 56,8\ cal.)$$

Pour la chaleur de formation de l'azotate de cadmium on aurait :

$$c\ (AzO^3)^2\ Cd = 2 \times c\ AzO^3K - \theta_{Cd}\ (2)$$

$$c\ (AzO^3)^2Cd = 2 \times 96,1\ cal. - 105,4\ cal. = 86,8\ cal.$$

(trouvé : 86,6 cal.)

Pour la chaleur de formation de l'acide bromhydrique on aurait :

$$c\ BrH = c\ BrK - \theta_H\ (3)$$

$$c\ BrH = 91\ cal. - 61,5\ cal. = 29,5\ cal.\ (trouvé : 29,5\ cal.)$$

(1), (2) et (3) constantes thermiques du cuivre, du cadmium et et de l'hydrogène. Les petites différences que l'on observe entre les chaleurs de formation théoriques et celles trouvées par expérience, sont dues à la dissociation des sels dans l'eau.

Nous pourrions, certes, multiplier ces exemples, mais cela serait tout à fait superflu. En faisant usage de la formule générale et en suivant les indications que nous avons données, il sera facile de *contrôler*, de *déterminer* ou de *prévoir* la chaleur de formation de tous les sels solubles (1).

RELATION ENTRE LA CHALEUR DE COMBINAISON ET LA FORCE ÉLECTROMOTRICE

Un élément Daniel est composé d'une lame de zinc mise dans de l'acide sulfurique dilué, et d'une lame de cuivre placée dans une solution saturée de sulfate de cuivre. Ces deux liquides sont séparés par une cloison poreuse.

Le zinc se dissout en donnant du sulfate de zinc, et le sulfate de cuivre se décompose en donnant du cuivre métallique.

La première réaction dégage $\frac{177,420}{2} = 88,720$ calories (g-d) par chaque équivalent en grammes de zinc dissous. La seconde absorbe $\frac{127,290}{2} = 63,645$ par chaque équivalent

(1) Il est à remarquer que les nombres contenus dans les exemples cités se rapportent, non pas aux équivalents, mais aux poids moléculaires. Il faudra donc toujours tenir compte de la formule dont il s'agit. Si, par exemple, on cherche la formation de l'azotate de cadmium en retranchant simplement de la chaleur de formation de l'azotate de potassium 96,1 cal., la valeur θ indiquée pour les sels de cadmium, 105,4 cal., on trouverait une quantité négative. Il faut alors se rappeler que, tandis que la formule de l'azotate de potassium est AzO^3K, celle de l'azotate de cadmium est $(AzO^3)^2Cd$, le cadmium étant diatomique. Pour qu'il y ait comparaison, il faudra donc doubler la formule de l'azotate de potassium ; on a alors pour la chaleur de formation de l'azotate de cadmium : $96,1 \times 2 - 105,4 = 86,8$ cal.

en grammes de cuivre mis en liberté. Comme la différence de calories est de 25,065, et que 1 volt correspond à 22,900 calories (g-d) ou 22,9 calories (kg-d), la force électromotrice théorique de cette pile sera de $\frac{25{,}065}{22.900}$ = soit 1.094 volt. La force observée est de 1.07 volt.

Le métal le plus attaquable et le métal le moins attaquable donnent la force électromotrice la plus grande, toute circonstance extérieure mise à part.

QUANTITÉ D'ÉLECTRICITÉ PRODUITE PAR LES DIVERS MÉTAUX

La force électromotrice engendrée par un métal se dissolvant dans un acide, dépend de la chaleur dégagée par la combinaison du métal avec l'acide, tandis que la quantité de courant dépend de la quantité du métal dissous.

Un poids atomique d'un métal divalent produit en se dissolvant une quantité d'électricité double de celle qui est engendrée par un métal monovalent. Un poids atomique d'un métal trivalent, tetravalent, pentavalent, hexavalent, produira donc une quantité 3, 4, 5 ou 6 fois plus forte qu'un poids atomique d'un métal monovalent.

Un équivalent chimique d'un métal donne la même quantité d'électricité qu'un équivalent chimique d'un autre métal, à condition de choisir un équivalent qui s'unisse à 1 poids atomique de chlore ou à 1 /2 poids atomique d'oxygène.

SENS DE POLARITÉ DES ÉLÉMENTS

Le sens de polarité des éléments est variable. Ainsi le soufre est électro-négatif par rapport à l'hydrogène, dans l'hydrogène sulfuré H^2S, et électro-positif par rapport à l'oxygène dans l'anhydride sulfureux SO^2.

Dans le tableau suivant, les éléments sont groupés de manière à ce que chacun d'eux soit électro-négatif par rapport aux suivants :

Fluor.	Rhodium.	Nickel.
Oxygène.	Iridium.	Cobalt.
Chlore.	Or.	Fer.
Brome.	Palladium.	Zinc.
Iode.	Tellure.	Manganèse.
Soufre.	Antimoine.	Chrome.
Phosphore.	Argent.	Aluminium.
Sélénium.	Mercure.	Magnésium.
Arsenic.	Hydrogène.	Calcium.
Azote.	Cuivre.	Strontium.
Bore.	Bismuth.	Baryum.
Carbone.	Etain.	Lithium.
Silicium.	Cadmium.	Sodium.
Platine.	Plomb.	Potassium.

Il est à remarquer que l'hydrogène et les métaux sont électro-positifs par rapport aux métalloïdes.

Le fluor est le plus électro-négatif, et le potassium le plus électro-positif.

Les éléments du tableau ci-dessus ont une tendance d'autant plus grande à se combiner entre eux qu'ils sont plus éloignés les uns des autres dans la série. La force électromotrice engendrée par leur combinaison et, par conséquent, la force électromotrice nécessaire à la décomposition du produit formé, en seront d'autant plus grandes.

CHAPITRE VII

LES PILES HYDRO-ÉLECTRIQUES ET LES PILES SECONDAIRES OU ACCUMULATEURS

COUT DE L'ÉNERGIE PRODUITE PAR LES PILES HYDRO-ÉLECTRIQUES

Dénommons n le nombre de couples d'une pile, E sa force électromotrice, et q l'équivalent électrochimique (rapporté à un coulomb) de l'un des éléments chimiques intéressés dans les réactions. Le poids p de ce corps réagissant durant le passage d'un courant de i ampères, sera représenté par $p = nqi$, par seconde. La puissance Ei de la pile peut être formulée :

$$E\,\frac{p}{nq} = e\,\frac{p}{q}.$$

Dans cette équitation e désigne la force électromotrice d'un couple.

La puissance d'un cheval correspond à :

$$E\,\frac{p}{nq} = 736, \text{ d'où } \frac{p}{q} = 736\,\frac{n}{E} = \frac{736}{e}.$$

Il faut noter ici que le poids total engagé est indépendant du nombre de couples, puisqu'il est possible de varier à volonté les éléments, pourvu toutefois que la puissance soit constante.

Si nous prenons l'hydrogène

$$q = 0{,}1038 \times 10^{-4} \text{ grammes,}$$

d'où

$$p = \frac{736 \times 0{,}1038}{e \times 10^4} \text{ grammes par seconde,}$$

la dépense par heure sera donc 3.600 fois plus grande et sera représentée par

$$\frac{27{,}53}{e} \text{ grammes.}$$

Les dépenses des autres éléments seront proportionnelles à leurs équivalents.

D'après L. Gérard, on obtient pour la pile Daniell, où e est peu différent de l'unité, les dépenses en poids suivantes par cheval-heure :

Zinc.....	0.905 kilogr.
Acide sulfurique...	1.344 »
Sulfate de cuivre ..	3.420 »

Le poids de cuivre déposé est de 0,875 kilogr. En estimant le zinc à fr. 0,60 le kilogr., l'acide sulfurique à fr. 0,10, le sulfate de cuivre à fr. 0,45, et le cuivre impur recueilli à fr. 0,75, on arrive au prix total de fr. 1,55 par cheval-heure. Or, une partie seulement de cette énergie est disponible dans le circuit extérieur. En s'arrêtant, par exemple, à un rendement de 70 pour 100, il faudra majorer d'un tiers environ la somme ci-dessus indiquée. Il faut aussi tenir compte des réactions secondaires de la pile : dépôt de cuivre sur le zinc, etc., puis des résidus de matière lors des rechargements, et enfin des frais d'entretien. En tenant compte de tous ces facteurs, on arrive à plus de 3 fr. pour l'énergie utile d'un cheval-heure produite par un élément Daniell.

PILES DONNANT DES SOUS-PRODUITS UTILISABLES

Aucune des tentatives d'utiliser industriellement les sous-produits des piles, n'a encore reçu jusqu'à présent la sanction de la pratique. Nous croyons cependant que l'on arrivera dans un avenir prochain à utiliser avantageusement l'énergie électrique négligée jusqu'à présent dans nombre de réactions

chimiques qui s'opèrent journellement dans des exploitations industrielles.

Dans les grandes stations télégraphiques on recueille depuis longtemps, pour en tirer bénéfice, le cuivre déposé dans les nombreux éléments. Les piles dont on se sert sont du genre Daniell. Récemment on a aussi proposé de traiter les sels verts de chrome qui se produisent dans les éléments au bichromate de potasse, pour en préparer des produits tinctoriaux qui auraient une certaine valeur.

Comme piles destinées à donner des sous-produits utilisables, nous décrirons les piles Perreur et Buffet. La première doit donner du sulfate de cuivre, sel dont la consommation annuelle sur le continent est de 50.000 tonnes, et la seconde de l'hydrate de zinc qui peut être utilisé comme couleur blanche.

Pile Perreur. — Prenons la combinaison : cuivre, acide sulfurique, acide nitrique et charbon. Ce couple fournira du sulfate de cuivre et des vapeurs hypoazotiques d'après l'équation :

$$Cu + H^2SO^4 + 2\,HNO^3 = SO^4Cu + 2\,NO^2 + 2\,H^2O.$$

Il suffira donc d'employer comme cuivre pour la fabrication des électrodes solubles des déchets de ce métal, ainsi qu'on le fait du reste dans la fabrication du vitriol bleu, pour obtenir du sulfate de cuivre qui, comme il a été dit plus haut, est un produit de grande consommation.

Le sulfate formé est concentré à chaud dans la pile même, au moyen d'une certaine quantité de jets de vapeur qui activent en outre les réactions chimiques. La liqueur une fois saturée est amenée dans des récipients appropriés où elle cristallise par refroidissement.

Quant aux vapeurs nitreuses provenant de la réduction du liquide dépolarisant, elles sont dirigées dans des tours de condensation pareilles à celles qu'on utilise dans la préparation de l'acide sulfurique. Ces vapeurs nitreuses se transforment, en présence de la vapeur d'eau, en un mélange d'acide nitrique et d'acide nitreux apte à servir de dépolarisant.

Le générateur Perreur se compose d'une grande cuve rectangulaire en lave, divisée en compartiments distincts par des cloisons en verre. La partie supérieure des compartiments reçoit les électrodes qui se composent de lames de charbon, renfermées avec la solution nitrique dans des vases poreux oblongs, et de lames de cuivre ordinaire alternant avec celles en charbon et plongeant dans l'acide sulfurique. Les générateurs sont recouverts de plaques de verre qui laissent dépasser la partie supérieure des vases poreux, dont les produits gazeux sont dirigés vers les tours de condensation par une cheminée d'appel qui est au-dessus de l'appareil.

Des tuyaux mettent les récipients et les vases poreux en communication avec des réservoirs renfermant le liquide excitateur et la solution dépolarisante. Au fur et à mesure que le premier liquide se charge de sulfate de cuivre, il gagne la partie inférieure des compartiments où débouchent un certain nombre de jets de vapeur qui produisent une température assez élevée, permettant d'atteindre le degré de concentration voulu. Ce résultat atteint, on fait, au moyen d'une conduite disposée à cet effet, couler la solution dans les cristallisoirs.

Pile Buffet. — La pile imaginée par M. Buffet est construite de la manière suivante : Une lame de zinc est placée dans un vase poreux rempli d'eau de pluie. Un prisme de

charbon de cornue plonge avec ce dernier dans un récipient contenant un liquide composé de 60 parties d'eau, 10 parties d'acide sulfurique concentré, et 15 parties de nitrate de soude ou de potasse. L'acide sulfurique et l'acide nitrique mis en liberté par la réaction de l'acide sulfurique sur le nitrate alcalin, pénètrent dans le vase poreux, et la pile est prête à fonctionner. Vingt-cinq pour cent environ du zinc attaqué restent dans le vase poreux sous forme d'hydrate de zinc blanc. Quant au zinc qui est entré en dissolution à l'état de sulfate et de nitrate, il peut être précipité sous forme d'hydrate de zinc par les eaux ammoniacales vendues par les usines à gaz.

D'après M. Buffet, la dépense en matière dépolarisante n'est que de 25 pour cent de la valeur du zinc mis en œuvre. L'hydrate de zinc ainsi obtenu comme sous-produit, peut être utilisé pour la peinture à l'huile au lieu de blanc de plomb.

PILES SECONDAIRES OU ACCUMULATEURS

Si l'on fait passer dans un élément au sulfate de cuivre un courant de sens contraire à celui qu'il a produit, le sulfate de zinc est décomposé, le métal réduit se dépose sur le zinc, et le cuivre se redissout à l'état de sulfate de cuivre. On a donc ainsi, par électrolyse, régénéré les éléments constitutifs de la pile. Aussi, lorsqu'on dispose d'une source d'électricité économique, est-il peut-être plus avantageux de procéder de cette manière plutôt que de remplacer les métaux et les liquides de la pile. Cette dernière, employée en cet état, peut donc être considérée comme un réservoir dans lequel on accumule sous forme d'énergie chimique potentielle, l'énergie électrique produite par un générateur. On restitue celle-ci au moment voulu, en introduisant la pile, ainsi rechargée, dans un circuit donné. Cette pile, régénérée par l'électrolyse ne

diffère donc que par son mode de formation de la pile de même composition formée directement.

La pile régénérée par électrolyse est dénommée *pile secondaire ou accumulateur*. Les premières recherches sur les accumulateurs sont dues à M. Gaston Planté, qui remarqua que lorsqu'on emploie pour l'électrolyse de l'eau acidulée d'acide sulfurique deux électrodes de plomb, il se produit une force électromotrice de polarisation d'environ 2 volts, capable, vu la grande conductibilité de la solution sulfurique, de donner un courant secondaire de forte intensité. Cette combinaison voltaïque est la base de la plupart des accumulateurs employés actuellement.

RÉACTIONS QUI SE PRODUISENT DANS LES ACCUMULATEURS A ÉLECTRODES DE PLOMB

Pendant le passage du courant de charge, l'oxygène se porte sur l'anode et attaque le plomb en donnant du peroxyde d'une coloration brune caractéristique, tandis que l'hydrogène se dégage à la cathode. Lorsque la lame de plomb qui constitue l'anode est entièrement recouverte d'une couche de peroxyde, qui s'oppose à l'oxydation plus complète du métal, l'oxygène se dégage forcément. L'accumulateur étant ainsi chargé, on peut arrêter le courant de charge, relier les électrodes par un conducteur et procéder à la décharge. Pendant cette dernière il se produit les réactions suivantes : L'hydrogène qui se dégage de la lame positive réduit le peroxyde en protoxyde, et celui-ci se combine à l'acide sulfurique en donnant du sulfate de plomb. Quant à l'oxygène qui se dégage à l'électrode négative, il oxyde celle-ci, et l'oxyde produit se combine pareillement à l'acide sulfurique pour donner du sulfate de plomb. En résumé, on a après la charge :

$$Pb + 2\,H^2SO^4 + PbO^2.$$

qui à la décharge donne :

$$PbSO^4 + 2\,H^2O + PbSO^4.$$

Si l'on envoie dans les électrodes sulfatées un courant de charge de même sens que le premier, le sulfate de plomb de l'anode est transformé par l'oxygène qui s'y dégage, en peroxyde de plomb et en acide sulfurique; et l'hydrogène qui se dégage à la cathode, ramène le plomb à l'état métallique. Après cette seconde charge, la quantité de peroxyde de plomb formée sur l'électrode positive est plus forte qu'après la première, la couche réduite étant poreuse, ce qui facilite beaucoup la pénétration de l'électrolyte. L'électrode négative s'est recouverte d'une couche de plomb réduit, qui se prête mieux à l'action de l'oxygène que du plomb ayant une surface lisse. La seconde charge et la décharge consécutive auront donc une plus grande durée que la première charge et la première décharge. En répétant ces deux opérations un certain nombre de fois, on arrive à former sur les électrodes des couches assez épaisses pour établir des courants de longue durée. On procède ainsi à la formation de l'accumulateur.

Le dégagement de chaleur dû aux réactions qui se produisent durant la décharge, ainsi que nous l'avons expliqué, correspond à 1,93 volt, chiffre peu différent de celui qui a été obtenu pratiquement pendant la période moyenne de la décharge.

Cependant, on trouve à la fin de la charge d'un élément une force électromotrice beaucoup plus élevée, tandis que vers la fin de la décharge, cette force électromotrice atteint une valeur bien inférieure. D'après M. Robertson, qui s'est livré à des expériences à ce sujet, il faut attribuer ces variations à la formation d'acide *persulfurique* à l'électrode positive à la fin

de la charge. Cet acide est très instable et se décompose en formant de l'eau oxygénée d'après la formule :

$$H^2S^2O^8 + 2\,H^2O = 2\,H^2SO^4 + H^2O^4.$$

Or, l'eau oxygénée, au contact de l'électrode recouverte de peroxyde de plomb, produit une augmentation de force électromotrice. Après la charge, l'eau oxygénée en bioxyde d'hydrogène se diffuse dans le liquide et la force électromotrice redescend à sa valeur normale. Durant la décharge, qui donne lieu à des réactions inverses, il peut se produire à l'électrode négative de l'acide persulfurique et du bioxyde d'hydrogène qui occasionnent une diminution de la force électromotrice de l'élément.

Accumulateur Planté. — Le métal employé par M. Planté est le plomb. Son appareil se compose de deux feuilles de ce métal de forme rectangulaire, séparées par des bandes de caoutchouc, et enroulées en spirale parallèlement l'une à l'autre. Chaque lame porte une languette du même métal soudée à l'autogène et destinée à les mettre en communication avec l'extérieur du récipient dans lequel elles plongent.

Cet inventeur a aussi construit des accumulateurs rectangulaires contenant une série d'anodes et de cathodes formées par des plaques planes, placées parallèlement l'une à l'autre, et alternativement, comme dans les piles à grande surface. L'électrolyte est constitué par de l'eau acidulée par 10 0 0 d'acide sulfurique. Il est évident qu'il faut donner aux électrodes une épaisseur en rapport avec le service qu'on en attend, car à mesure que l'élément travaille, le plomb s'amincit de plus en plus, jusqu'à ce qu'il arrive à n'avoir plus assez de solidité.

La durée de formation de cet accumulateur est très longue ;

elle demande généralement plusieurs mois. M. Planté est parvenu à réduire cette période de formation en immergeant préalablement les électrodes pendant 24 à 48 heures dans de

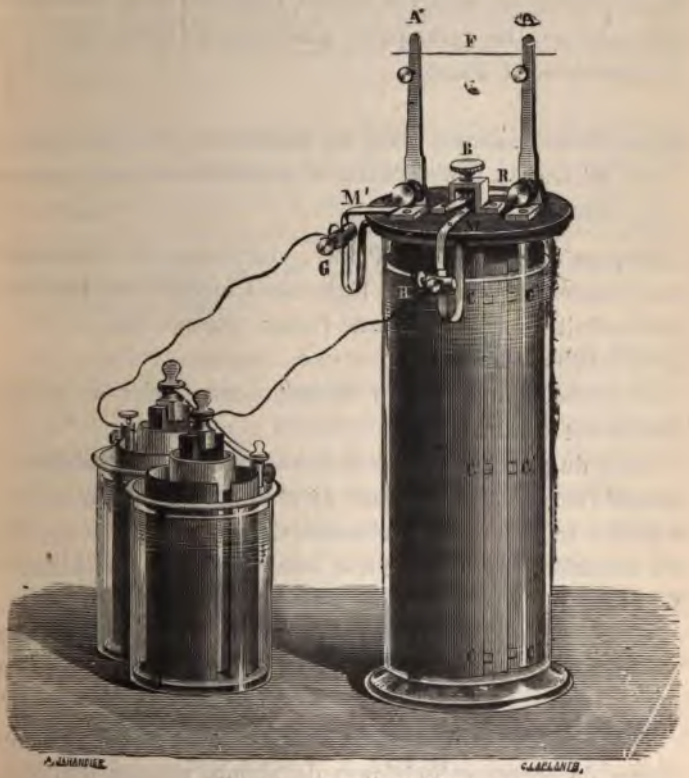


Fig. 44. — Accumulateur Planté.

l'acide nitrique étendu de son volume d'eau. Cette immersion dans l'acide nitrique rend le métal poreux à la surface, ce qui facilite la pénétration des réactions chimiques. La formation peut alors se faire en 8 jours environ.

diffère donc que par son mode de formation de la pile de même composition formée directement.

La pile régénérée par électrolyse est dénommée *pile secondaire ou accumulateur*. Les premières recherches sur les accumulateurs sont dues à M. Gaston Planté, qui remarqua que lorsqu'on emploie pour l'électrolyse de l'eau acidulée d'acide sulfurique deux électrodes de plomb, il se produit une force électromotrice de polarisation d'environ 2 volts, capable, vu la grande conductibilité de la solution sulfurique, de donner un courant secondaire de forte intensité. Cette combinaison voltaïque est la base de la plupart des accumulateurs employés actuellement.

RÉACTIONS QUI SE PRODUISENT DANS LES ACCUMULATEURS A ÉLECTRODES DE PLOMB

Pendant le passage du courant de charge, l'oxygène se porte sur l'anode et attaque le plomb en donnant du peroxyde d'une coloration brune caractéristique, tandis que l'hydrogène se dégage à la cathode. Lorsque la lame de plomb qui constitue l'anode est entièrement recouverte d'une couche de peroxyde, qui s'oppose à l'oxydation plus complète du métal, l'oxygène se dégage forcément. L'accumulateur étant ainsi chargé, on peut arrêter le courant de charge, relier les électrodes par un conducteur et procéder à la décharge. Pendant cette dernière il se produit les réactions suivantes : L'hydrogène qui se dégage de la lame positive réduit le peroxyde en protoxyde, et celui-ci se combine à l'acide sulfurique en donnant du sulfate de plomb. Quant à l'oxygène qui se dégage à l'électrode négative, il oxyde celle-ci, et l'oxyde produit se combine pareillement à l'acide sulfurique pour donner du sulfate de plomb. En résumé, on a après la charge :

$$Pb + 2\,H^2SO^4 + PbO^2.$$

qui à la décharge donne :

$$PbSO^4 + 2\,H^2O + PbSO^4.$$

Si l'on envoie dans les électrodes sulfatées un courant de charge de même sens que le premier, le sulfate de plomb de l'anode est transformé par l'oxygène qui s'y dégage, en peroxyde de plomb et en acide sulfurique; et l'hydrogène qui se dégage à la cathode, ramène le plomb à l'état métallique. Après cette seconde charge, la quantité de peroxyde de plomb formée sur l'électrode positive est plus forte qu'après la première, la couche réduite étant poreuse, ce qui facilite beaucoup la pénétration de l'électrolyte. L'électrode négative s'est recouverte d'une couche de plomb réduit, qui se prête mieux à l'action de l'oxygène que du plomb ayant une surface lisse. La seconde charge et la décharge consécutive auront donc une plus grande durée que la première charge et la première décharge. En répétant ces deux opérations un certain nombre de fois, on arrive à former sur les électrodes des couches assez épaisses pour établir des courants de longue durée. On procède ainsi à la formation de l'accumulateur.

Le dégagement de chaleur dû aux réactions qui se produisent durant la décharge, ainsi que nous l'avons expliqué, correspond à 1,93 volt, chiffre peu différent de celui qui a été obtenu pratiquement pendant la période moyenne de la décharge.

Cependant, on trouve à la fin de la charge d'un élément une force électromotrice beaucoup plus élevée, tandis que vers la fin de la décharge, cette force électromotrice atteint une valeur bien inférieure. D'après M. Robertson, qui s'est livré à des expériences à ce sujet, il faut attribuer ces variations à la formation d'acide persulfurique à l'électrode positive à la fin

C'est M. Faure qui, pour diminuer encore la durée de formation des plaques, eut l'idée de les recouvrir d'une couche d'oxyde. Les feuilles de plomb étaient simplement enduites d'une pâte faite avec du minium et de l'eau acidulée d'acide sulfurique, puis elles étaient enveloppées dans des bandes d'étoffes de laine destinées à maintenir l'enduit. Les deux feuilles étaient ensuite montées comme celles de l'accumulateur Planté, et soumises à une charge dans de l'eau acidulée par 10 0 0 d'acide sulfurique. L'enveloppement dans des bandes d'étoffes fut ensuite évité par M. Faure, de la manière suivante : La pâte formée d'oxyde de plomb et d'acide sulfurique étendu, était appliquée sur les électrodes qu'on laissait ensuite sécher à l'air libre, afin de laisser une grande partie de l'oxyde se transformer en sulfate et de former ainsi un enduit ayant suffisamment de consistance pour supporter sans se désagréger l'immersion dans l'électrolyte. Sous l'influence d'un courant prolongé, le sulfate de plomb se transforme à l'anode en peroxyde de plomb, et à la cathode, en plomb spongieux. Depuis cette invention de M. Faure, un grand nombre d'inventeurs suivirent la même voie. Nous donnerons un court résumé des principales modifications faites par eux, résumé que nous ferons suivre de quelques détails sur les accumulateurs de MM. d'Arsonval, Commelin et Desmazures, etc., qui diffèrent de ceux à électrodes en plomb.

MODIFICATIONS APPORTÉES DANS LA PRÉPARATION DES ÉLECTRODES PAR MM. SELLON, DRAKE ET GORHAM, GADOT, LAURENT-CÉLY, HERING, ROUSSEAU, RECKENZAUN, PESCETTO, HUBER, JAMES, TUDOR, POLLACK, GULCHER, DE KOTINSKY, DUJARDIN, TOMMASI.

Une des modifications les plus heureuses apportées à la préparation des électrodes, est due à M. Sellon. Les plaques préparées primitivement par cet inventeur étaient formées de

lames de plomb percées de trous que l'on remplissait de pâte d'oxyde. Dans la suite, ces plaques furent remplacées par des grilles préparées au moule avec un alliage de plomb et d'antimoine, alliage qui les rend plus rigides et moins attaquables par l'acide. Les vides entre les barreaux sont remplis avec une pâte à base de minium pour l'anode et de litharge pour la cathode. Pour garnir les plaques positives, on mélange soigneusement 900 parties de minium en poudre avec 900 parties de litharge et 90 parties d'une matière inerte quelconque, telle que du coke en petits grains ou de la pierre-ponce. Ce mélange est délayé avec de l'eau acidulée à 15 0/0 d'acide sulfurique, de manière à en former une pâte liquide qu'on applique sur la plaque avec une spatule, afin de bien garnir les vides. Après dessiccation, on trempe les plaques dans de l'eau acidulée, mais sans les y laisser séjourner, puis, après les avoir fait sécher, on les soumet à un nouveau trempage de 10 minutes, suivi d'un nouveau séchage. On recommence ensuite encore l'opération en laissant, cette fois, séjourner les plaques dans l'eau acidulée pendant une heure, puis on les fait sécher. Après dessiccation, elles sont prêtes à être formées.

La pâte pour les anodes n'est composée que de litharge et de matière inerte. Cette dernière a pour but de donner de la porosité aux plaques, ce qui facilite la réduction des oxydes. Les trempages rendent la pâte beaucoup plus dure et moins friable. Les grilles ainsi préparées sont coulées au moule, de sorte que l'on est obligé de donner aux barreaux une forme de losange, car autrement on ne pourrait les démouler. Ce mode de fabrication présente un inconvénient : la pâte qui remplit les vides entre les barreaux tend à se détacher à cause du foisonnement des oxydes pendant les réactions. Pour re-

médier à cet inconvénient, on a adopté différents genres de dispositifs.

MM. Drake et Gorham passent au laminoir les grilles préparées au moule, afin d'en écraser les deux faces et de former ainsi des cellules munies d'une petite bordure qui retient les pastilles d'oxyde.

M. Gadot a encore plus avantageusement modifié les électrodes en les formant de deux plaques coulées séparément et réunies par des rivets.

Les électrodes Laurent-Cély sont aussi constituées par des plaques formant quadrillage et contenant des pastilles d'oxyde de plomb et de plomb spongieux; mais, la manière de les fabriquer diffère. Les pastilles sont placées dans un moule à plaques dans lequel on coule du plomb antimonié qui les emprisonne latéralement. Pour préparer ces pastilles, on fait fondre dans un four à 550°, un mélange de 75 0/0 de chlorure de plomb et de 25 0/0 de zinc. On coule ensuite ce mélange en forme de pastilles rectangulaires, qu'on lave à l'acide chlorhydrique concentré pour dissoudre le zinc et tous les oxydes. Ces pastilles sont lavées à l'eau et séchées. Elles mesurent généralement 60 millimètres de côté. La réduction en plomb spongieux s'opère en plaçant les plaques ainsi préparées avec des lames de zinc dans de l'eau acidulée. La fabrication des pastilles positives s'effectue de la même manière; toutefois, avant de les placer dans les grilles, on les transforme en plomb spongieux, comme il a été dit. En les chauffant ensuite à 300° dans un courant d'air, on détermine l'oxydation du plomb et sa transformation en peroxyde. La densité des pastilles de plomb spongieux est de 3 à 4, celle des pastilles de peroxyde est inférieure à 5.

M. C. Hering a proposé pour la préparation des plaques d'accumulateurs un procédé assez ingénieux, afin d'éviter la

désagrégation de l'enduit qu'on y applique. On a vu plus haut qu'avant de plonger les lames dans l'électrolyte pour les former, on laissait sécher et durcir l'enduit. Or, cet enduit absorbe rapidement beaucoup de liquide, se dilate, puis se désagrège forcément. M. Hering remédie à cet inconvénient en employant un sel de plomb stable, insoluble dans l'acide sulfurique, et qui se réduit en peroxyde de plomb ou en plomb métallique. Cet inventeur fait un mélange pâteux d'oxyde avec une dissolution d'un sel de plomb, comme du plombate de soude ou de l'azotate de plomb. Il applique cette pâte sur des électrodes de plomb grillagées, et la laisse sécher. Il obtient ainsi une masse dure ayant la consistance de la craie. Pour rendre la matière plus poreuse, on peut, d'après l'inventeur, incorporer à la pâte une substance soluble ne pouvant jouer aucun rôle dans la réaction, et qui est dissoute après durcissement de la masse. La dessiccation des plaques peut se faire dans un four, car il ne se forme dans la pâte aucune action chimique essentielle, nécessitant du temps.

M. Rousseau mélange aux pâtes des poils qui les feutrent.

Le support des électrodes positives est une feuille de plomb pourvue sur ses deux faces de pointes plus ou moins longues qui sont rabattues mécaniquement lorsque la pâte y a été étalée. Les électrodes négatives sont à âme ajourée.

M. Reckenzaun utilise des électrodes préparées de la manière suivante : on fait des petits boudins en pâte d'oxyde de plomb, qui, après dessiccation, sont disposés en rangées au milieu d'un moule dans lequel on coule du plomb. Ce plomb emprisonne les boudins et en forme une électrode dans laquelle la matière active est solidement maintenue.

M. Pescetto prépare des grilles dont les nervures présentent des surfaces intérieures rentrantes. Il atteint ce résultat en coulant le métal dans des moules dans lesquels il a placé préa-

lablement des pastilles à bords biseautés, formées d'une matière soluble. En immergeant dans l'eau les plaques ainsi préparées, la matière des pastilles se dissout et l'on obtient des grilles qu'on mastique avec de la pâte d'oxyde. M. Pescetto emploie à la place de plomb ordinaire du plomb antimonieux contenant quelques centièmes de mercure, qu'il prépare en jetant dans du plomb antimonieux en fusion un tuyau de plomb fermé aux deux extrémités et renfermant de l'amalgame de plomb. Ce dernier s'apprête facilement en laissant digérer du plomb avec du mercure. Les grilles ainsi amalgamées sont peu altérables ; aussi peut-on renouveler plusieurs fois le dépôt actif lorsqu'il est tombé par l'usage.

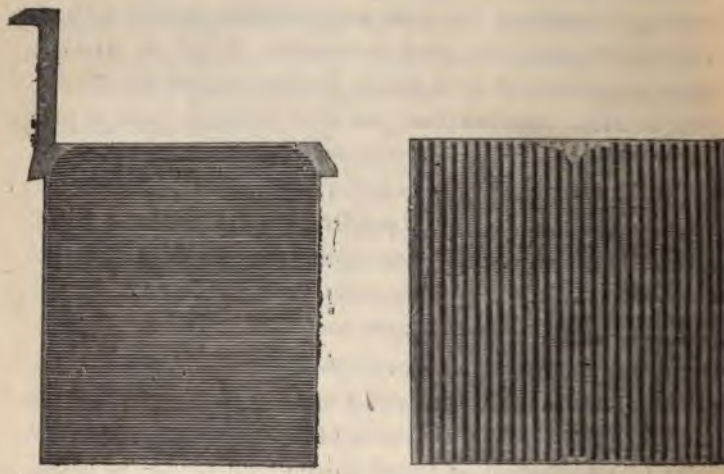


Fig. 45. — Plaques de l'accumulateur Tudor.

M. Huber, en perforant les pastilles contenues dans les trous des grilles, a augmenté la surface utile d'attaque, tout en diminuant le poids des électrodes et en permettant à la matière des pastilles de se dilater librement ; ce qui en retarde la chute.

M. James emploie comme supports des plaques percées de trous. Celles qui sont destinées aux électrodes négatives sont en plomb allié à 2 0/0 d'antimoine et celles des électrodes positives en plomb additionné de 1 0/0 de cadmium. La pâte des positives est formée d'un mélange de minium, de litharge, de poudre de charbon et d'amiante ; celle des négatives renferme de la litharge, du soufre, de la poudre de charbon et de l'amiante.

M. Tudor fait des plaques dites à ailettes, à rainures très profondes pratiquées des deux côtés. La figure 45 représente l'ensemble d'une plaque Tudor et la figure 46 une coupe. Dans un autre modèle plus récent, les cannelures ont encore été coupées par des rainures transversales, ce qui donne une surface plus considérable. Les plaques, avant d'être garnies de pâte d'oxyde, sont formées comme celles de Planté, de sorte que la couche d'oxyde qui se produit à leur surface donne plus d'adhérence à la pâte d'oxyde. Cette formation Planté va toujours en s'accentuant, durant le service des accumulateurs, de sorte que si l'enduit artificiel d'oxyde se détache, il reste toujours les oxydes de la formation, ce qui assure à ces électrodes une aussi longue durée qu'à celles à formation Planté seule.

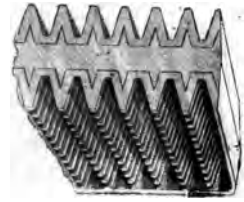


Fig. 46. — Coupe d'une plaque de l'accumulateur Tudor.

Pour préparer ses plaques destinées à recevoir la pâte d'oxyde, M. Pollak passe des feuilles de plomb entre des cylindres de laminoir munis de saillies qui produisent sur les deux faces des feuilles des rainures croisées que l'on remplit avec de la pâte d'oxyde.

Les électrodes des accumulateurs Gülcher sont constituées par des cadres en ébonite sur lesquels est tendu un véritable

tissu dont la chaîne est formée par des fils de plomb, tandis que la trame est faite en fils de laine de verre. La matière active est retenue dans les mailles du tissu et ne peut se

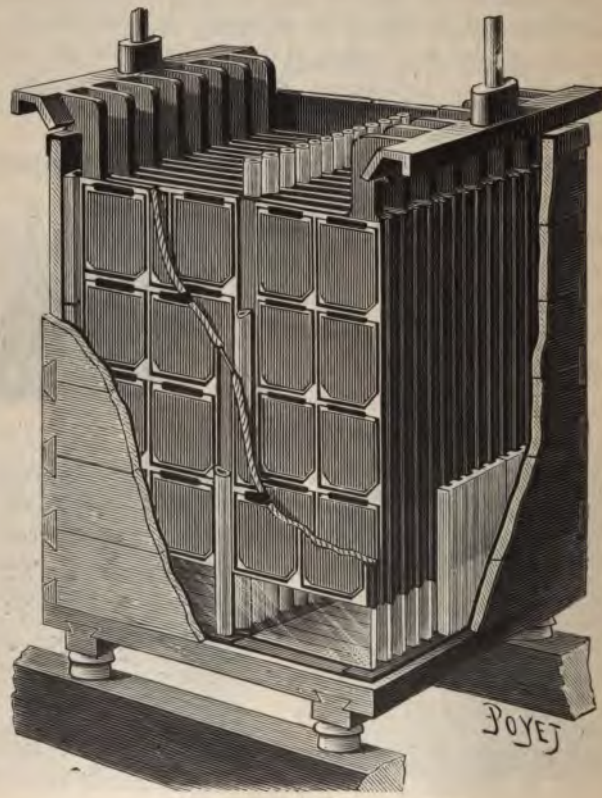


Fig. 47. — Vue de l'accumulateur Tudor.

détacher. Les électrodes sont entourées d'une couche de laine de verre, de sorte que l'isolement est parfait. L'emploi de la laine de verre permet de réduire à 3 millimètres l'intervalle

entre les électrodes, ce qui diminue quelque peu la résistance intérieure.

Les électrodes positives de M. Dujardin sont constituées par des lames de plomb portant à leur surface de petites cellules et disposées parallèlement de manière à former des plaques rectangulaires. Les extrémités de ces lames sont fondues ensemble de manière à former deux montants verticaux ; aux parties supérieure et inférieure sont, en outre, soudées des barres de plomb, interrompues en leur milieu, de manière à ne pas gêner la dilatation des lames horizontales. Les électrodes négatives sont constituées par des gaines de plomb, en forme de parallélipipède, percées de trous et garnies de pâte obtenue par la réduction de bioxyde de plomb.

La *Société Kotinsky*, de Rotterdam, utilise comme supports des plaques munies de rainures dans lesquelles est placée la matière active. Les électrodes positives ont un plus grand nombre de rainures que les négatives.

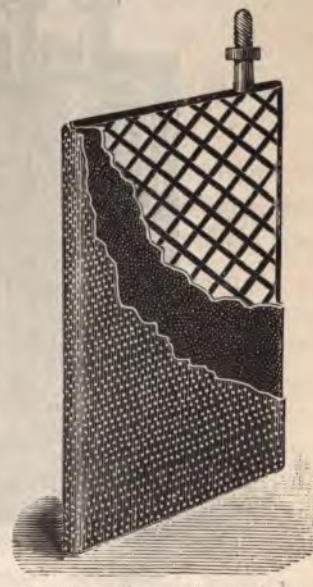


Fig. 48. — Plaque de l'accumulateur Tommasi.

La *Société pour le travail électrique des métaux* utilise actuellement des plaques en plomb durci, à âme centrale pleine, portant latéralement des augets inclinés de haut en bas et remplis d'une pâte formée de peroxyde de plomb et d'acide sulfurique à 66° Baumé.

La *Société pour la pulvérisation des métaux* emploie des

supports à rainures analogues à ceux de M. de Kotinsky. La pâte se compose d'un mélange de matières actives et de plomb en poudre fine.

L'accumulateur de D. Tommasi, connu dans le commerce sous le nom de *Fulmen*, est caractérisé par des électrodes

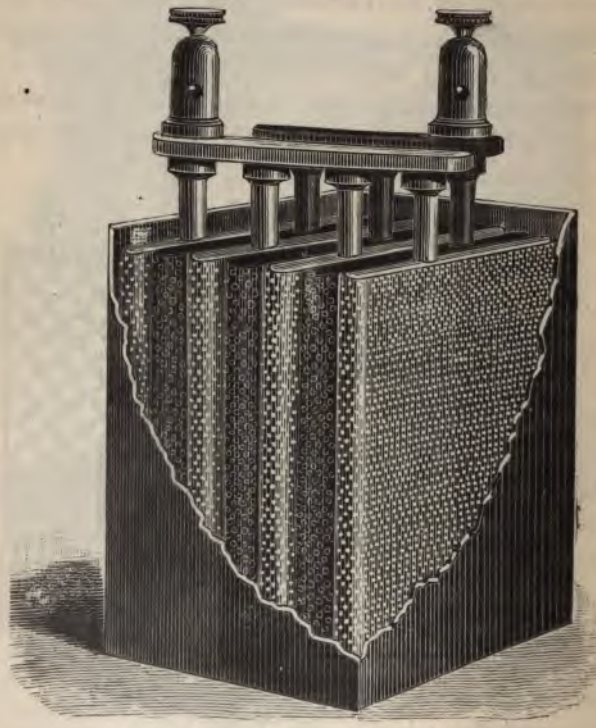


Fig. 49 — Vue de l'accumulateur Tommasi.

constituées par une enveloppe tubulaire ou gaîne en celluloïd perforée d'une multitude de petits trous.

Au centre de cette gaîne est placée une grille en plomb antimonié servant uniquement de conducteur au courant et nul-

ement de support aux matières actives (comme cela a lieu dans ous les autres systèmes d'accumulateurs), et en contact sur hacune de ses faces avec une couche d'oxyde de plomb préservée de toute chute ou désagrégation par l'enveloppe perforée qui l'emprisonne.

Cette disposition a pour conséquence immédiate d'augmenter à poids égal, la proportion de la matière active (1) et par suite la capacité (2) de l'accumulateur.

Pour terminer ce court aperçu sur les électrodes des accumulateurs, nous y joindrons quelques mots sur l'emploi pour leur fabrication d'un alliage plomb-sodium.

UTILISATION D'UN ALLIAGE PLOMB-SODIUM POUR LA FABRICATION DES ÉLECTRODES

M. Léon Hulin, qui prépare par voie électrolytique un alliage de plomb et de sodium, a trouvé une utilisation intéressante de cet alliage à la fabrication des électrodes d'accumulateurs.

Voici quelques détails sommaires sur la façon d'opérer : le grillage en plomb durci est placé dans un moule approprié formé de deux plaques de fonte ; on verse dans ce moule l'alliage alcalin en fusion, de manière à garnir toutes les alvéoles du grillage ; après refroidissement on retire du moule une plaque pleine et unie. La transformation en plomb spongieux de l'alliage qui renferme environ 18 0 0 de sodium s'opère par élimination de ce dernier élément à l'aide d'une simple immersion pendant laquelle il se dissout. Dans l'eau pure, la réaction est si vive et le dégagement d'hydrogène si

(1) 70 pour cent au lieu de 30 p. c. que renferment les autres types d'accumulateurs.

(2) 25 ampères-heure par kilogramme d'électrodes.

rapide que le plomb se boursoufle et s'écaille. Pour éviter cette désagrégation des plaques, M. L. Hulin emploie des dissolutions de composés oxygénés capables d'absorber suffisamment l'hydrogène naissant. Une solution de nitrate de soude à 20° Baumé atténue parfaitement le dégagement d'hydrogène, de sorte que la plaque au sortir du bain est solide et saine. Cette opération permet de produire en même temps une réduction déterminée de nitrate de soude avec formation de nitrite. On peut facilement pousser très loin l'hydrogénation et cette réaction produit parfois de fortes quantités d'ammoniaque. M. L. Hulin a aussi obtenu de très bons résultats avec une solution de bisulfite alcalin qui donne de l'hydrosulfite de soude comme produit de l'élimination du sodium.

L'ÉLECTROLYTE DES ACCUMULATEURS A ÉLECTRODES DE PLOMB

L'électrolyte des accumulateurs à électrodes de plomb est de l'acide sulfurique dilué. Il convient de se servir à cet effet d'acide sulfurique au soufre, exempt de composés arsenicaux qui corrodent le plomb en circuit ouvert. — Dans les accumulateurs abandonnés à eux-mêmes pendant un certain temps, il se produit sur les matières actives une couche de sulfate de plomb, mauvais conducteur qui nuit à la marche des appareils. En ajoutant à l'électrolyte environ 1 pour cent de sulfate de soude, on évite la formation de sulfate de plomb à la surface de l'électrode négative, car en présence d'un sel alcalin l'eau oxygénée ne peut subsister, et c'est ce dernier composé qui oxyde le plomb et lui permet de s'unir à l'acide sulfurique. Dans certains accumulateurs portatifs on utilise un électrolyte en gelée préparé en mélangeant de l'acide sulfurique et du silicate de soude. La Société d'Oerlikon, entre autres, se sert, conformément au procédé Schoop, d'un

mélange de trois volumes d'acide sulfurique de densité 1.1, et de 3 volumes d'une dissolution de silicate de soude ou verre soluble de densité 1.2. — Ce mélange se prend en une gelée qu'on découpe en tranches qui sont glissées entre les électrodes et arrosées de temps à autre d'eau. Les électrolytes pâteux présentent un inconvénient. La diffusion y est très lente, de sorte que la capacité et le rendement en sont moins forts.

ACCUMULATEURS DIVERS

Accumulateur plomb-zinc. — M. d'Arsonval a proposé pour les accumulateurs une combinaison qui consiste à prendre comme électrode négative une lame de plomb à surface lisse et d'employer comme électrolyte de l'acide sulfurique dilué, chargé de sulfate de zinc. Sous l'action de courant de charge ce dernier se décompose, le zinc se précipite sur la lame négative, tandis que la lame positive se peroxyde. Pendant la décharge le zinc se redissout et l'hydrogène réduit le peroxyde en protoxyde. La force électromotrice de cette pile secondaire est de 2, 3 volts. Cette dernière présente malheureusement un grave inconvénient : le zinc se redissout à circuit ouvert, de sorte que la charge se perd rapidement.

Accumulateur Commelin et Desmazures. — L'accumulateur Commelin et Desmazures se compose d'un récipient en tôle étamée, contenant une dissolution de zincate de potasse dans laquelle plongent des électrodes en toile de fer étamé, alternant avec des électrodes en cuivre poreux. Ces dernières sont préparées en comprimant sous une pression de 500 à 1,000 kilogrammes par centimètre carré du cuivre réduit dans les mailles d'un support en toile de cuivre. Ces électrodes sont enfermées dans des gaînes en parchemin qui les isolent des toiles en fer étamé. Sous l'action du courant, ces dernières se

recouvrent d'un dépôt de zinc, tandis que les anodes de cuivre sont oxydées jusque dans leur masse par l'oxygène naissant qui se dégage. Pendant la décharge, le zinc se redissout et l'hydrogène réduit l'oxyde de cuivre. La force électromotrice est d'un volt.

Cet accumulateur n'est, somme toute, qu'une pile de Lalande et Chaperon, rendue régénérable.

OBSERVATIONS GÉNÉRALES SUR LES ACCUMULATEURS

Pour être utilisables industriellement, un accumulateur doit remplir les quatre conditions suivantes :

1° Emmagasiner la plus forte quantité possible d'électricité sous le poids et le volume minimum;

2° Restituer le plus possible du travail dépensé pour la charge;

3° Fournir un courant constant;

4° Permettre de régler la décharge à volonté.

La capacité d'un accumulateur est la quantité d'électricité qu'il peut fournir; la capacité utile est la quantité d'électricité qu'il peut donner avant que la force électromotrice soit tombée au-dessous d'une certaine limite, généralement 1.85 volts.

Le rendement en quantité est le rapport de la quantité d'électricité donnée par la décharge, à la quantité d'électricité qui avait été donnée par la décharge. Ce rendement est ordinairement de 90 à 92 0/0 avec de bons accumulateurs.

Le rendement en énergie est le rapport entre l'énergie rendue par l'accumulateur, à l'énergie qui lui a été donnée.

CHAPITRE VIII

ÉLECTROLYSE

EFFETS CHIMIQUES DU COURANT ÉLECTRIQUE

Electrolyse. — On a appelé *Électrolyse* (ηλεκτρον électricité, λύειν décomposer) la décomposition d'un liquide ou d'une solution par un courant électrique. Le liquide qui subit la décomposition est nommé *électrolyte*. Les conducteurs qui plongent dans l'électrolyte et servent à l'entrée et à la sortie du courant sont les *électrodes* (ηλεκτρον électricité, οδος passage). L'électrode qui correspond au pôle positif de la source d'électricité est l'*anode*, l'autre est la *cathode*. Les corps produits par l'électrolyse sont des *ions*, ceux qui se portent à l'anode sont *anions*, et ceux qui vont à la cathode des *cathions*.

Remplissons un tube en U d'une solution de sulfate de cuivre et plongeons dans chacune des branches du tube une lame de platine. Ces deux dernières étant reliées avec les pôles d'un générateur électrique, on constate que l'électrode négative se recouvre d'un dépôt de cuivre, tandis que sur l'électrode positive, il se forme des bulles d'oxygène qui se dégagent, et de l'acide sulfurique qui reste en dissolution autour de l'électrode. Le sulfate de cuivre est donc décomposé. Sur la cathode s'est déposé le cuivre, et sur l'anode apparaît SO_4, qui se combine avec l'eau de la dissolution en donnant de l'acide sulfurique et de l'oxygène que se dégage

$$Cu\,SO_4 \begin{cases} Au - : Cu \text{ métallique} \\ Au + : SO_4 + H_2O = SO_4H^2 + O \end{cases}$$

En prenant comme anode une lame de cuivre au lieu d'une lame de platine, on n'obtient aucun dégagement d'oxygène, car cet élément se combine avec le cuivre en donnant un

oxyde qui forme avec SO_4H_2 une quantité de sulfate de cuivre égale à celle qui a été décomposée. Il se dissout théoriquement par unité de temps autant de cuivre à l'électrode positive qu'il s'en dépose à l'électrode négative, de sorte que la dissolution garde une composition constante. Si l'on prend comme électrolyte de l'eau acidulée d'acide sulfurique, ce dernier sera décomposé. Il y aura dégagement d'hydrogène au négatif et transport au positif de SO_4 qui décompose l'eau en dégageant de l'oxygène et en régénérant de l'acide sulfurique.

Dans toute décomposition par électrolyse d'un corps composé, l'élément positif, qui est ordinairement ou un métal ou de l'hydrogène, se transporte et s'accumule du côté de la cathode, et l'élément négatif du côté de l'anode.

Ainsi $CuCl_2$ donne : (Chlorure de cuivre) { Cl_2 au + ; Cu au − }

2 HCl (Acide chlorhydrique) { Cl_2 au + ; H_2 au − }

H_2S (Acide sulfhydrique) { H_2 au + ; S au − }

Effets secondaires. — Il faut tenir compte, dans toute opération électrolytique, de ce que les produits de la première décomposition qui s'élabore sous l'action du courant se trouvent à l'état naissant en présence de l'eau, qui dans ces conditions peut être aisément décomposée. En outre, les premiers produits de décomposition et ceux qui résultent de l'intervention de l'eau peuvent se rencontrer et occasionner des réactions secondaires et tertiaires.

Ainsi 2 K H O donne : (Potasse caustique) { Au − : K_2 lequel + $2H_2O = 2KHO + H_2$; Au + : 2 (H O) qui donne $H_2O + O$ }

NH_4Cl (Chlor. d'ammoniaque) { Au − : $NH_3 + H$; Au + Cl qui donne suiv. les circonstances $HClO_3$, $HClO_4$ etc. }

$2HNO^3$ (Acide nitrique) { Au − : H_2 ; Au + : $2NO_3$ lequel + $H_2O = 2HNO_3 + O$ }

Dans l'électrolyse de l'acide nitrique, il ne se dégage pas seulement de l'oxygène au pôle positif et de l'hydrogène au pôle négatif, mais il se forme encore, suivant la concentration, de l'acide nitreux et divers autres produits d'oxydation de l'azote.

Il est à remarquer, d'une façon générale, que le courant électrique en solution acide a une action plutôt réductrice, tandis qu'en solution alcaline, elle tend à être oxydante. De l'acide chromique $H_2 Cr O_4$ additionné d'acide sulfurique $H_2 SO_4$ donne de l'oxyde de chrome $Cr_2 O_3$, et de l'eau $H_2 O$, tandis que l'oxyde de chrome $Cr_2 O_3$ additionné de potasse caustique KHO est transfomé par l'oxygène dégagé au positif en chromate de potasse $K_2 Cr O_4$.

Le chlorure de zinc $Zn Cl_2$, en solution concentrée, donne au négatif du zinc métallique et au positif du chlore, tandis qu'en solution diluée il se forme de l'hypochlorite, et si l'on additionne l'électrolyte d'un excès d'alcali, il se produit du chlorate de zinc.

ÉQUILIBRE THERMIQUE DANS L'ÉLECTROLYSE

D. Tommasi a fait une série de recherches pour déterminer la façon dont se comporte un composé chimique susceptible d'être oxydé ou réduit lorsqu'il est mis simultanément en présence d'un réducteur (hydrogène électrolytique) et d'un oxydant (oxygène électrolytique).

Théoriquement deux cas sont seuls possibles :

1° Les deux forces se neutralisent, et alors le système reste évidemment en équilibre ;

2° L'une des forces l'emporte sur l'autre et dans ce cas il y aura réduction ou oxydation du composé dissous dans l'électrolyte (eau).

Le mélange de $H^2 + O$ est obtenu par l'électrolyse de l'eau acidulée contenant la substance en dissolution.

Les électrodes sont en platine et très rapprochées l'une de l'autre. Le liquide sur lequel on opère est agité fréquemment et le courant alternativement renversé.

On peut résumer dans le tableau suivant les résultats obtenus par D. Tommasi (1).

Composé initial.	Composé final.
Acide azotique.....	Ammoniaque et azotite.
Azotates alcalins.....	» »
Azotite de potassium.....	Ammoniaque.
Sulfate ferrique	Réduction partielle.
— ferreux	Oxydation partielle.
Acide arsénique	Pas de changement.
Arséniate de potassium.....	» »
Acide arsénieux	Acide arsénique.
Arsénite de potassium.....	Arséniate de potassium.
Chlorate de potassium.....	Perchlorate de potassium.

ÉLECTRO-PSEUDOLYSE

Nom sous lequel D. Tommasi a proposé, dès 1885, de désigner la séparation opérée par le courant des seuls produits résultant de la dissociation de l'électrolyte.

Voici comment il justifie la création de ce néologisme. Le désaccord qu'on a constaté entre la force motrice nécessaire pour produire l'électrolyse et celle qui amène déjà une séparation des éléments de l'électrolyte provient de ce que, dans ce dernier cas, les éléments de l'électrolyte se trouvent en partie dissociés.

(1) Voir pour plus de détails le *Traité théorique et pratique d'électrochimie*, de D. Tommasi, et le *Dictionnaire d'électricité*, de G. Dumont.

Cela explique pourquoi l'on a pu arriver à décomposer l'eau, ou plutôt constater indirectement, à l'aide de la polarisation des électrodes, les produits de cette décomposition, en n'employant qu'un courant dont la force motrice était de 0,008 volt (la force motrice de décomposition de l'eau est de 1,5 volt).

Il ressort de là que, dans la décomposition de l'eau par le courant électrique, il y a lieu de distinguer deux phases : dans la première, ce seraient les éléments dissociés qui se porteraient vers les deux électrodes (électro-pseudolyse), et dans la deuxième phase, ce seraient les produits de la décomposition de l'eau qui se dégageraient (électrolyse).

Or, si la force motrice du courant, exprimée en calories, est plus faible que la chaleur de décomposition de l'eau, il n'y aura pas d'électrolyse véritable, mais seulement séparation des éléments dissociés; si, au contraire, la force motrice du courant est supérieure à 69 calories, la décomposition de l'eau aura lieu.

Ce qui vient d'être dit à propos de l'eau s'applique également bien à la décomposition des solutions salines, acides ou alcalines par le courant électrique.

Ainsi, pour ne citer qu'un exemple, avec une solution diluée de chlorure d'ammonium, on peut, à l'aide d'un courant dont la force motrice exprimée en calories est inférieure à la chaleur de décomposition de ce sel, constater un transport sensible d'ammoniaque, un pôle négatif et d'acide chlorhydrique à l'autre pôle.

Mais, dans ce cas, ainsi que l'a fait remarquer D. Tommasi, ce n'est pas une véritable électrolyse que l'on a effectuée, mais bien une *électro-pseudolyse*, puisque le courant n'a séparé que les *seuls produits de la dissociation* du chlorure d'ammonium dissous.

ÉQUIVALENTS ÉLECTROCHIMIQUES

On appelle équivalent électrochimique d'un corps, le poids de ce dernier libéré par un courant de 1 ampère pendant 1 seconde, c'est-à-dire par 1 coulomb. Comme un coulomb libère 0,010384 milligramme d'hydrogène, ce poids représente, par conséquent, l'équivalent électrochimique de cet élément.

Que e soit l'équivalent d'un corps rapporté à l'hydrogène. z la masse de ce corps mise en liberté par 1 coulomb d'électricité, on aura :

$$z = 0{,}010384\ e$$

z représentera donc l'équivalent électrochimique du corps.

La masse M déposée d'un corps par un courant d'intensité I, dans un temps donné t secondes, sera :

$$M = z\ I\ t = 0{,}010384\ e\ I\ t$$

On pourra donc calculer ainsi le dépôt qui aura été formé dans un temps donné et par un courant donné. Et inversement, on pourra trouver l'intensité nécessaire d'un courant pour déposer dans un temps donné une masse voulue.

DES DISPOSITIFS ÉLECTROLYTIQUES

On peut produire une action électrolytique de diverses manières, savoir :

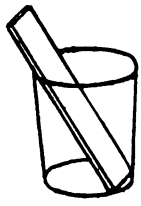


Fig. 50.

1° Au moyen d'un métal et d'une dissolution saline (1).

C'est ce procédé, connu sous le nom de cémentation qui est appliqué industriellement à la précipitation par le fer du cuivre des solutions cupriques, et à la précipitation par le cuivre de l'argent des solutions argentiques. Dans ce procédé

(1) Voir *The Electrolytic separation of metals*, par G. Gore.

il se forme par réaction de la solution saline, sur le métal en contact avec elle, des courants voltaïques très faibles, mais qui se produisent en très grand nombre sur des points inconcevables sur toute la surface du métal immergé dans le liquide, et qui rentrent sur toute cette même surface.

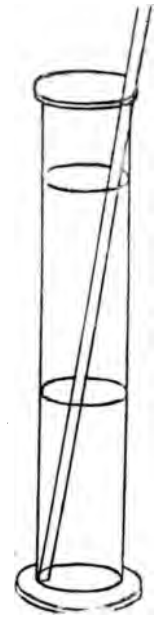


Fig. 51.

2° *Au moyen d'un métal et de deux liquides.*

Si l'on met en contact une lame métallique avec deux liquides séparés par leur densité ou par un diaphragme, une partie de la lame métallique produit sous l'action d'un des liquides un courant qui se dirige vers l'autre partie de la lame baignée par l'autre dissolution, en donnant lieu à une action électrolytique. Avec un tel dispositif, la partie négative d'une lame métallique peut se recouvrir d'un dépôt électrolytique dans une dissolution que le métal seul serait incapable de décomposer.

3° *Au moyen de deux métaux et d'un liquide.*

Lorsqu'on place deux métaux dans un même liquide, en les réunissant extérieurement par un fil métallique ou en les mettant directement en contact dans le liquide, on donne naissance à un courant qui va du métal positif au métal négatif à travers le liquide, y produit une décomposition électrolytique et revient par le circuit extérieur. Le métal positif, par réaction avec le liquide, donne aussi lieu à une action électrolytique qui occasionne sur lui-même un dépôt métal-

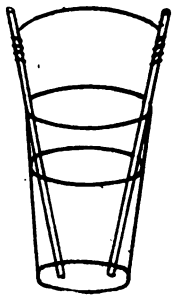


Fig. 52.

lique. Par ce dispositif on peut recouvrir d'un dépôt électrolytique un métal négatif dans un liquide qu'il ne décompose pas par lui-même.

4° Au moyen de deux métaux et de deux liquides.

Si l'on relie deux lames métalliques dont l'une est mise dans un vase poreux rempli d'un liquide, et que l'on plonge le tout dans un second liquide approprié, on donne lieu à une action électrolytique. Ce dispositif, dont nous aurons l'occasion de parler dans la suite, est connu sous le nom de pile simple. C'est un procédé très utilisé en galvanoplastie.

Fig. 53.

5° Par un courant électrique de source extérieure.

Quand, au moyen de deux électrodes, on fait arriver dans un électrolyte, sur lequel elles n'ont aucune action par elles-mêmes, un courant venant d'un générateur électrique extérieur, il y a décomposition de l'électrolyte traversé par le courant. Ce dispositif est le plus employé dans l'Industrie, soit pour la galvanoplastie, soit pour l'affinage du cuivre, soit pour l'extraction de l'aluminium, du sodium et autres métaux, ainsi que pour la préparation de certains produits.

HYPOTHÈSES SUR LA DÉCOMPOSITION DE L'ÉLECTROLYTE

En électrolysant une dissolution, on constate que les éléments séparés sous l'action du courant électrique n'apparaissent que sur les électrodes. Ainsi, dans le cas d'une solution de chlorure de cuivre, on voit apparaître du chlore au positif et du cuivre au négatif, comme si les molécules intermédiaires ne prenaient pas part à la décomposition.

Il y a plusieurs manières d'expliquer ce phénomène :

On peut se figurer, et c'est là l'hypothèse de Grothus, que dans un électrolyte la tension moléculaire qui réunit les divers atomes entre eux, se trouve, pour ainsi dire, vaincue par la différence de potentiel appliquée dans l'électrolyte.

Au sein de ce dernier il se produit un échange d'atomes, de sorte que les éléments, mis en liberté sous l'action du courant, n'apparaissent qu'aux électrodes.

Pour mieux présenter l'hypothèse de Grothus, disons qu'il suppose que les molécules de l'électrolyte sont disposées en file entre les électrodes, et que, pendant qu'un atome du métal et un atome du radical sont mis en liberté aux deux extrémités de la file, l'atome du radical d'une molécule se combine à l'atome du métal de la molécule suivante, en régénérant ainsi l'électrolyte sur toute la file.

Une autre hypothèse, due à M. Ostwald, mérite aussi d'être signalée.

Ce chimiste suppose que dans les électrolytes les composés binaires sont en partie normalement décomposés, et que leurs atomes sont animés d'une vitesse qui mesure justement la conductibilité ohmique de l'électrolyte. Ce seraient, d'après lui, ces atomes en liberté qui transporteraient d'une électrode à l'autre des charges électriques dans leur rapide mouvement de va-et-vient. L'atome ne pourrait se fixer sur l'électrode que pour une certaine différence de potentiel, entre la charge électrique qu'il amène et l'électrode sur laquelle il arrive. La différence de potentiel, suffisamment forte pour détruire la quantité de mouvement propre à l'atome, constituerait la force de polarisation.

A l'appui de son hypothèse, M. Ostwald a fait la démonstration suivante : Il verse une dissolution d'un chlorure alcalin dans deux récipients que nous appellerons A et B, et qui

sont reliés par un siphon, puis il approche de A un corps chargé négativement, qu'il éloigne ensuite. Or, on constate qu'il se produit dans le récipient A un dégagement d'hydrogène dû, d'après M. Ostwald, à la décomposition de l'eau par un excès d'alcali, provenant d'atomes d'alcali libres dans l'électrolyte, et qui se sont rendus de B vers A sous l'influence d'une charge électrique.

Cette interprétation de ce phénomène permettrait d'expliquer la décomposition de deux sels en série : les ions électropositifs de l'un neutraliseraient les ions électro-négatifs de l'autre, de sorte que les éléments mis en liberté n'apparaîtraient qu'aux électrodes, si toutefois la force électromotrice utilisée est suffisante.

Cette hypothèse expliquerait aussi pourquoi, ainsi que nous le dirons plus loin, des charges électriques peuvent être transmises à travers un électrolyte sans le décomposer.

DE L'ÉLECTROLYSE PAR VOIE HUMIDE ET PAR VOIE DE FUSION

Les applications de l'électrolyse par voie humide, c'est-à-dire des dissolutions, sont beaucoup plus nombreuses que celles des sels en fusion. On verra dans la suite que pour qu'une opération électrolytique marche bien, que ce soit par voie humide ou par voie de fusion, il est nécessaire de prendre certaines précautions dictées par l'expérience. Les unes se rapportent à la formation de l'électrolyte, à sa température, à sa concentration, etc. ; les autres ont trait à la nature des électrodes, à leur surface, à leur écartement et à la quantité d'électricité qui peut passer par unité de surface à la cathode.

L'électrolyse par voie de fusion présente sur l'électrolyse par voie humide certains avantages, qui proviennent des propriétés mêmes de l'agent électrique, principalement de celle,

en vertu de laquelle l'électricité peut accumuler, dans un espace restreint, une grande somme d'énergie. L'utilisation de l'énergie accumulée est d'autant plus grande que la réaction s'opère dans un endroit plus petit. Pour mieux comprendre les avantages qu'offre l'électrolyte par voie de fusion sur celle par voie humide, il faut considérer successivement la force électromotrice de décomposition, et la chaleur perdue dans les deux méthodes. On n'obtient dans l'électrolyse par voie humide de bons dépôts de métal pur, que lorsque la densité de courant à la cathode, c'est-à-dire l'intensité de courant par décimètre carré de surface, est de 0,3 ampère à 2 ampères. Dans l'électrolyse par voie de fusion, la densité de courant à la cathode peut être beaucoup plus élevée, ce qui tient sans doute à ce que l'électrolyte est à une température supérieure au point de fusion du métal à extraire, qui se sépare à l'état liquide. En de tels cas, la densité de courant peut atteindre facilement 250 fois celle utilisée dans l'électrolyse des dissolutions salines métalliques.

Dans l'extraction de l'aluminium on peut, si la marche est régulière, faire passer 250 ampères par décimètre carré, tandis que la densité de courant généralement utilisée pour la séparation du cuivre n'est que de 1 ampère pour la même surface.

Dans l'électrolyse en fusion, la force électromotrice minima est plus petite qu'en électrolyse par voie humide, car la chaleur de décomposition se rapporte aux composés pris à l'état solide. Cette chaleur est généralement inférieure à celle des composés à l'état dissous, qu'il faut prendre comme base de calcul de la force électromotrice minima, dans le cas d'électrolyse par voie humide. Il se peut aussi qu'à la haute température, atteinte dans l'électrolyse en fusion, la chaleur de décomposition de l'électrolyte soit plus faible que dans la méthode par voie humide.

La chaleur perdue dans les deux méthodes électrolytiques est à peu près la même. Dans l'électrolyse en fusion les dimensions des électrodes sont, il est vrai, plus petites que dans l'électrolyse par voie humide, mais elles sont en raison inverse de la conductibilité spécifique du bain. L'écartement des électrodes étant le même dans les deux modes électrolytiques, la résistance de l'électrolyte est constante. La quantité de chaleur produite par le passage d'un courant dans un espace limité est suffisante pour maintenir la masse en fusion.

Dans certains cas, la haute température à laquelle est maintenu l'électrolyte, peut y déterminer des réactions secondaires nuisibles ou, dans certains cas, favorables à la marche de l'opération.

Tel est le cas qui se présente avec quelques procédés dits électro-thermiques, dans lesquels se produit, à côté de l'action électrolytique, une action chimique déterminée par la température à laquelle est portée l'électrolyte. Il y a des procédés où la chaleur détermine seule la décomposition des bains. On trouvera sur des procédés de ce genre des détails au chapitre traitant de l'action thermique du courant électrique.

ORDRE DE DÉCOMPOSITION DES ÉLECTROLYTES

L'ordre de décomposition des électrolytes est fixé par leur chaleur de formation. Les électrolytes dont la chaleur de formation est la plus faible sont décomposés les premiers. Ainsi, une dissolution de chlorure de cuivre ($Cu.Cl^2$) est plus facilement décomposée qu'une solution de sulfate de cuivre ($Cu.O^2.SO^2$). La chaleur de formation et de dissolution du chlorure est de 31,355 calories $(g - d)$, et celle du sulfate de 63,645 calories $(g - d)$.

ÉLECTROLYSE D'UN MÉLANGE DE SELS

Dans un bain composé de plusieurs sels on peut, suivant

le cas, obtenir à l'anode et à la cathode, ou les éléments d'un seul sel, ou les éléments de plusieurs sels à la fois. En commençant l'électrolyse avec un courant faible et en utilisant une grande surface d'électrodes, on pourra, par exemple, décomposer d'abord un seul sel, puis en augmentant le courant et en diminuant la surface des électrodes, réduire l'un ou les autres sels. Ainsi, en électrolysant une solution de sulfate de cuivre qui contient un sel d'argent, ce dernier tend à se déposer le premier. Ce métal peut même être entièrement séparé de la solution en employant, pendant un temps suffisamment long et en agitant le liquide, une cathode assez grande et un courant très faible. Le cuivre peut ensuite être précipité avec un courant plus fort et une surface d'électrodes moindre.

Si on prend un mélange de plusieurs sels en de proportions plus grandes que ne le sont leurs propriétés électropositives dans le liquide dissolvant, on peut les décomposer simultanément, c'est-à-dire les éléments les plus électropositifs peuvent être déposés même en plus grande quantité que les éléments les moins électronégatifs. On verra une application très intéressante de ce principe dans les dépôts d'alliages par galvanoplastie.

La décomposition électrolytique d'un mélange de sels divers dépend :

1° De l'énergie du courant ;

2° De la résistance électrolytique des sels ;

3° De la quantité relative de chaque sel ;

4° Et de la plus ou moins grande rapidité de l'électrolyse.

FORCE ÉLECTROMOTRICE MINIMA CAPABLE DE DÉCOMPOSER UN ÉLECTROLYTE

La force électromotrice minima capable de décomposer un électrolyte donné, doit être équivalente à la chaleur dégagée par la formation de cet électrolyte. Donc, en connaissant la

quantité de chaleur émise par une combinaison, on peut en déduire la force électromotrice nécessaire pour la décomposer en ses éléments primitifs. 1 volt correspond à 22,900 calories $(g - d)$, de sorte que si l'on connaît le nombre des calories émises par la combinaison de la substance à électrolyser, il suffira de diviser ce nombre par 22,900 pour savoir le nombre de volts nécessaires.

Le nombre de calories $(g - d)$ émises par la formation et dissolution de chlorure de potassium dans l'eau étant de 101,070, la force électromotrice minima sera égale à $\frac{101,070}{22,900}$ soit 4,41 volts.

La chaleur de formation de chlorure d'or étant de 9,090 calories $(g - d)$, la force minimum de décomposition ne sera que $\frac{9,090}{22,900}$ = soit 0,39 volt.

ÉNERGIE MINIMA NÉCESSAIRE POUR LA DÉCOMPOSITION D'UN ÉLECTROLYTE

Pour produire l'électrolyse d'une solution saline, il faut que la force électromotrice du courant employé soit supérieure à celle qui a engendré la combinaison du corps constituant l'électrolyte. Elle devra, en outre, être capable de vaincre la résistance du liquide électrolytique et les résistances accessoires qui peuvent se développer dans la cuve par suite du passage du courant.

L'énergie à dépenser dépendra de cette force électromotrice et de la quantité de matière que l'on veut obtenir.

ÉNERGIE TOTALE NÉCESSAIRE POUR LA DÉCOMPOSITION D'UN ÉLECTROLYTE

L'énergie totale dépendra :

1° De la quantité d'énergie transformée en chaleur par la *résistance* des conducteurs ;

2° De la quantité d'énergie perdue par le remplacement du métal dissous à la cathode par simple action chimique du bain :

3° De la quantité d'énergie dépensée pour vaincre la résistance de l'électrolyte et les résistances accessoires qui peuvent se développer par suite du passage du courant.

A ces trois causes, il faut encore ajouter les pertes souvent considérables dues soit à des fuites de courant, soit à des courts-circuits accidentels.

ACTION CHIMIQUE ET ACTION ÉLECTRO-CHIMIQUE. — L'action électro-chimique n'exclut pas l'action chimique. Dans un bain électrolytique l'action chimique marche de pair avec l'action électro-chimique. Ces deux actions ont souvent des effets contraires. Ainsi pendant que le courant électrique décompose une substance en ses divers éléments primitifs, l'affinité tend à les recombiner. Lorsqu'on électrolyse une solution de sulfate de zinc, le courant sépare le zinc de l'acide sulfurique, mais l'affinité de ce dernier fait qu'il redissout lentement le métal isolé pour reformer du sulfate de zinc. En général, lorsqu'on électrolyse avec une anode soluble une dissolution saline, on constate que la diminution de l'anode est plus grande et l'augmentation de la cathode moins grande que ne l'indique la théorie.

L'action chimique est principalement influencée par la température du bain et par la nature des substances qui le composent.

DE LA DIFFUSION DE L'ÉLECTROLYTE

S'il ne se produisait point de diffusion ou de mouvement du liquide durant l'électrolyse d'une dissolution d'un sel métallique, le métal cesserait de se déposer à la cathode, car, au bout d'un certain temps, le liquide autour de cette dernière serait exempt de métal, et celui autour de l'anode ne renfer-

merait plus d'acide. De sorte que si le métal se dépose plus rapidement que ne peut s'opérer la diffusion du sel métallique vers la cathode, le courant décompose le dissolvant du sel ou les autres sels qui peuvent se trouver dans la dissolution. Lorsque le métal se dépose plus rapidement que l'acide ne peut se répandre vers l'anode, celle-ci se couvre d'une couche d'oxyde.

Et lorsque la précipitation du métal est plus rapide que la diffusion de l'eau vers l'anode, celle-ci se recouvre de sel. Dans la plupart des cas, les dissolutions salines qui conduisent le mieux le courant sont celles qui renferment des sels qui se diffusent très rapidement. Ceux qui sont doués d'un grand degré de diffusibilité sont ordinairement ceux qui ont le plus grand volume moléculaire et qui absorbent le plus de chaleur en se dissolvant. D'après Long, le degré de diffusion d'un sel est proportionnel à la somme des vitesses avec lesquelles se meuvent durant l'électrolyse les atomes qui composent ce sel.

INFLUENCE DU DISSOLVANT SUR L'ÉLECTROLYSE

Le dissolvant du sel à décomposer sous l'action du courant électrique a une grande influence sur la marche de l'électrolyse. C'est ainsi que les dissolutions alcooliques de certains sels sont plus facilement électrolysées que leurs solutions aqueuses. Si dans l'électrolyse de ces dernières la quantité d'eau n'est pas assez grande, la diffusion du liquide ne se fait pas assez vite, et il s'appauvrit en matière autour des électrodes sur lesquelles s'accumulent les produits de la décomposition. C'est en ce cas, comme il a été dit au sujet de la diffusion, que l'anode peut se couvrir de sel qui n'est pas dissous au fur et à mesure de sa formation. Si, au contraire, la quantité d'eau est trop forte, la marche de l'électrolyse est différente. En effet,

le liquide offre une trop grande résistance au passage du courant et s'échauffe davantage; et, lorsque le courant est fort, il se décompose une certaine quantité d'eau par suite du manque de sel à décomposer. Quand, au lieu d'électrolyser une dissolution aqueuse neutre, on opère sur une dissolution légèrement acide, en employant une anode soluble, cette dernière au lieu de se dissoudre se couvre d'une couche d'oxyde qui offre de la résistance au courant. Au contraire, s'il y a un fort excès d'acide, celui-ci peut être décomposé par le courant: et si le métal à séparer est facilement attaquable, la quantité obtenue à la cathode est inférieure à ce qu'elle devait être, la liqueur s'enrichit par conséquent en sel.

Il nous reste à faire remarquer que certains métaux se séparent plus facilement en solutions neutres qu'en solutions acides, car quelques acides sont plus aisément décomposés que l'eau.

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR L'ÉLECTROLYSE

La température de l'électrolyte durant l'électrolyse est un facteur des plus importants.

Pendant l'électrolyse, la résistance au courant provient principalement de l'électrolyte lui-même et non des électrodes, et par augmentation de température du liquide et de ces dernières, la résistance du liquide décroît davantage que celle des électrodes augmente. De cette façon toute élévation de chaleur de l'appareil électrolyseur diminue la résistance totale et facilite par conséquent l'électrolyse.

En outre, la température joue aussi un rôle important dans les conditions chimiques du bain. Une élévation soutenue de chaleur diminue dans ce dernier la quantité d'acide libre, en y augmentant la proportion de sel en dissolution. L'attaque de l'anode est aussi plus rapide, la solubilité du sel est accrue et la diffusion accélérée. Mais la quantité de métal déposé à la

cathode est moins forte que celle dissoute à l'anode puisque la teneur du bain en métal a augmenté.

DE LA POSITION DES ÉLECTRODES

La disposition des électrodes dans l'électrolyte peut influer sur la marche de l'électrolyse. Lorsqu'on soumet à l'électrolyse une dissolution saline, en employant des électrodes verticales et solubles, le liquide autour de l'anode devient généralement plus riche en sel, par conséquent plus dense, et descend au fond de la cuve électrolytique, tandis que celui qui est autour de la cathode devient moins dense et monte à la partie supérieure du bain électrolytique. Au commencement de l'opération, l'électrolyte ayant partout la même composition, le courant y est distribué uniformément et horizontalement à travers tous les points du liquide. Il s'y crée peu à peu des couches de densités différentes, lorsque la vitesse de diffusion n'est pas assez rapide ou lorsqu'on n'y supplée pas artificiellement.

Si on ne parvient pas à corriger ces différences de composition des diverses couches de l'électrolyte, le courant, qui au début traversait horizontalement ce dernier, se modifie et se répartit inégalement. La plus grande partie du courant suit alors une marche oblique de la partie supérieure de l'anode à la partie inférieure de la cathode. Par ce fait le bas de cette dernière reçoit la plus grande partie du dépôt et le haut de l'anode se dissout plus rapidement. On peut remédier à cet inconvénient en disposant les électrodes horizontalement, en plaçant la cathode au fond de l'électrolyte et l'anode au-dessus.

DES ÉLECTRODES

Suivant les opérations électrolytiques à effectuer, on peut avoir à employer dans l'électrolyte ou des anodes solubles ou

des anodes insolubles. Les premières laissent plus facilement passer le courant que les secondes.

Le travail dépensé est plus grand avec une anode insoluble qu'avec une anode soluble. Si, par exemple, on électrolyse une solution de sulfate de cuivre avec une anode en platine, il faut, en certains cas, une force électromotrice quatre fois plus forte ou une durée quatre fois plus grande qu'en employant une anode de cuivre. En ce dernier cas le travail de dissociation se trouve compensé par celui que produit la nouvelle combinaison, c'est-à-dire par la formation de sulfate de cuivre par dissolution du métal de l'anode par l'acide sulfurique mis en liberté. Lorsqu'il s'agit d'une anode soluble, le courant électrique n'a donc pas à fournir le travail de dissociation.

Quand l'anode est formée d'un alliage, le métal le plus attaquable est celui qui dégage, en se combinant, le plus de chaleur. C'est l'inverse de l'ordre de déposition qu'on obtiendrait par électrolyse des divers sels des métaux formant l'anode.

Le métal qui se dissout le premier est celui qui développe le plus d'énergie ; et l'anion ou la cation qui se sépare la première est celle qui absorbe le moins d'énergie. Lorsque l'anode est soluble, mais forme avec l'acide de l'électrolyte un composé insoluble, ce dernier adhère généralement à l'anode et empêche le courant de passer ou se dépose suivant sa densité sur le fond du bain.

En employant une anode en argent dans un bain renfermant du chlore, du brome ou de l'iode, il se forme à la surface de l'anode une couche insoluble de chlorure, de brome ou d'iodure d'argent.

Une anode de plomb dans une électrolyte contenant un

sulfate pourra, en ce cas, également donner lieu à un enduit formé de sulfate de plomb insoluble.

Il peut aussi se former sur les anodes des enduits provenant de l'oxydation du métal qui la compose, par l'oxygène mis en liberté par le passage du courant.

Il peut également se former des composés insolubles, non pas par la dissolution de l'anode, mais par l'action sur l'électrolyte d'anions mis en liberté. C'est ainsi qu'en électrolysant une solution d'acétate de plomb on obtient sur une anode en platine un dépôt d'oxyde de plomb.

Enfin, il peut se produire, quoique moins rarement, des dépôts insolubles sur les cathodes, comme c'est le cas dans l'électrolyse des sels de manganèse et de cobalt dont le métal se sépare à l'état d'oxyde.

DENSITÉ DE COURANT AUX ÉLECTRODES

La densité de courant indique l'intensité qui traverse une surface donnée d'électrodes. La densité du courant est en électrolyse un facteur de grande importance car, en la variant, on peut modifier les propriétés physiques et chimiques des corps mis en liberté par la décomposition électrolytique. C'est ainsi qu'avec une densité faible les métaux sont le plus souvent déposés d'une manière très adhérente, sous forme cristalline, tandis qu'avec une densité plus forte ils sont ordinairement précipités sous forme de poudre noirâtre ou brune, n'adhérant aucunement à la cathode.

En galvanoplastie, par exemple, il faut travailler avec une densité de 0.07 à 0,15 ampère par décimètre carré pour obtenir un bon dépôt d'or, et avec une densité de 0,15 à 0,30 ampère par décimètre carré pour une précipitation de nickel brillant et adhérent.

Les métaux facilement oxydables sont déposés à la cathode

à l'état d'oxydes lorsque la densité est faible et à l'état métallique lorsqu'elle est forte.

La densité de courant agit non seulement sur les propriétés des cathions, mais, dans quelques cas, aussi sur les anions. Par conséquent tout phénomène qui tend à diminuer la densité du courant, affecte la nature et les propriétés des éléments isolés. Dans l'électrolyse de sels en fusion on a pu atteindre une densité de courant 250 fois plus élevée que celle utilisable dans la voie humide. La densité de courant dans un électrolyte en fusion ne paraît limitée que par la section droite qu'il faut donner aux électrodes pour qu'elles ne soient pas détériorées par le passage du courant. La section droite des électrodes est aussi du reste solidaire de l'intensité du courant et ne pourrait être diminuée indéfiniment.

DES ÉLECTRODES EN SULFURES MÉTALLIQUES

Lorsque dans une dissolution de sulfate de cuivre on emploie comme anode du sulfure de cuivre, il suffit pour décomposer l'électrolyte d'une force électromotrice inférieure à un volt. Autant il se dépose de cuivre à la cathode, autant il s'en dissout à l'anode, où il ne reste finalement que du soufre. Ce dernier, occupant le même volume que le sulfure, est par conséquent poreux, ce qui a permis à l'électrolyte de le pénétrer au fur et à mesure, et de dissoudre entièrement le cuivre. Si, au lieu de prendre du sulfate comme électrolyte, on utilise une dissolution de nitrate de cuivre, le sulfure est également décomposé, le cuivre se dépose à la cathode et le soufre reste à l'anode. Comme l'électrolyte ne renferme pas de traces d'acide sulfurique après l'opération, il faut en conclure que le soufre n'a pas été oxydé.

Lorsqu'on électrolyse de l'acide sulfurique dilué, en prenant une anode en sulfure de fer, ce dernier est également décom-

posé, seulement il ne se dégage pas d'hydrogène sulfuré aussi longtemps que le courant traverse l'électrolyte. Il se forme du sulfate de fer et le soufre reste à l'anode.

Enfin, si l'on électrolyse une dissolution de sulfate de cuivre, en prenant comme anode du sulfure de fer, le cuivre se dépose à la cathode, le fer entre en dissolution, et le soufre reste à l'anode quand la force électromotrice est inférieure à un volt. Lorsque le courant traverse l'électrolyte assez longtemps, ce dernier finit par ne plus contenir de cuivre, il se compose alors d'acide sulfurique libre, de sulfate ferreux et de persulfate de fer $Fe^2 O^3 2 SO^3$. Le cuivre qui se dépose est pur, et cohérent aussi longtemps que la teneur en cuivre de l'électrolyte ne s'est pas descendue au-dessous de 0,1 pour cent. Il se dépose ensuite sous forme pulvérulente, de couleur noirâtre, et il se produit un dégagement d'hydrogène. Une partie du courant électrique est employée à la réduction à la cathode du persulfate de fer, car la force du courant est constante pendant toute la durée de l'électrolyse, la quantité de cuivre qui se dépose va continuellement en diminuant, et il ne se produit aucune augmentation de résistance.

En faisant passer un courant d'une force électromotrice inférieure à un volt dans un électrolyseur rempli d'une dissolution de sulfate de cuivre, avec une anode en sulfure de fer et une cathode de cuivre que l'on sépare par une cloison poreuse, il se dépose sur la cathode une quantité de cuivre pur et brillant presque équivalente à l'énergie électrique dépensée. A l'anode il se dissout du fer, et le liquide qui l'entoure s'appauvrit en cuivre, mais renferme de l'acide sulfurique libre, du sulfate ferreux et du sulfate ferrique. Le liquide dans lequel plonge la cathode contient moins de cuivre, mais par contre, un peu de sulfate ferreux.

Si l'on continue cette expérience en ajoutant quelques

gouttes d'une dissolution de sulfate ferrique au liquide dans lequel plonge la cathode, la quantité de cuivre qui se dépose n'est plus équivalente à la quantité de courant. Le cuivre déposé est brillant et pur et le sulfate ferrique est réduit à l'état de sel ferreux. Mais lorsque la presque totalité du sulfate ferrique est réduite, le métal qui se précipite perd en qualité et il se produit un dégagement d'hydrogène.

Lorsqu'on fait passer un courant d'une force électromotrice inférieure à un volt dans un électrolyseur à deux compartiments remplis d'une dissolution d'acide sulfurique libre de sulfate ferreux et de sulfate ferrique, en prenant une anode en sulfure de cuivre, l'action électrique se divise, une petite quantité de sulfate ferreux est oxydée et il se produit un dégagement d'hydrogène. Si l'on fait cette expérience avec le même courant et le même électrolyseur contenant le même électrolyte, mais en prenant cette fois une anode en sulfure de fer, le sel ferreux s'oxyde à l'anode, le sel ferrique se réduit à la cathode, et il se dégage de l'hydrogène.

De cette série d'expériences on peut tirer la conclusion que la présence de sulfate ferrique en dissolution dans l'électrolyte empêche tout dégagement d'hydrogène, et permet d'obtenir du métal pur lorsque la densité du courant est élevée proportionnellement à la masse de cuivre en dissolution, mais que la réduction de ce sel ferrique en sel ferreux entraîne une notable perte d'énergie.

Il sera encore question des électrodes en sulfures métalliques dans le chapitre relatif au procédé Marchese pour le traitement des mattes de cuivre formées d'un mélange de sulfure de cuivre et de sulfure de fer obtenu par fusion de pyrites cuivreuses. Le produit ainsi obtenu est coulé sous forme de plaques qu'on utilise ensuite comme anodes dans un bain de sulfate de cuivre, et qui donnent les mêmes résultats que les

expériences ci-dessus décrites. Le cuivre qui se dissout à l'anode se dépose à la cathode et l'électrolyte se change lentement en une dissolution ne contenant plus qu'une faible quantité de cuivre, et beaucoup d'acide sulfurique, de sulfate ferreux et de sulfate ferrique.

DES COURANTS LOCAUX OCCASIONNÉS PAR LES CHANGEMENTS DE COMPOSITION DE L'ÉLECTROLYTE

Nous avons déjà fait remarquer que durant l'électrolyse l'électrolyte se séparait dans certains cas en couches de densités différentes. Ces liquides de diverses compositions occasionnent des courants locaux indépendants du courant qui traverse l'électrolyte. Voici la cause de ce phénomène : La partie supérieure de l'électrode étant en contact avec un liquide plus acide, et la partie inférieure avec un liquide plus riche en sel métallique, l'électrode se dissout continuellement à la partie supérieure, en produisant ainsi un courant qui rentre sans cesse à la partie inférieure sur laquelle le métal se dépose. C'est, du reste, pour cette raison que les anodes augmentent souvent d'épaisseur à leur partie inférieure, au lieu d'y devenir plus minces, de sorte qu'elles se coupent très vite à la surface du liquide et tombent au fond du bain. On verra plus loin comment on remédie dans la pratique à cet inconvénient.

DE LA TRANSMISSION DE CHARGES ÉLECTRIQUES DANS UN ÉLECTROLYTE SANS ÉLECTROLYSE

Chaque électrolyte, pour être décomposé, nécessite une certaine force électromotrice et transmet même des courants très faibles. On sait qu'il faut une force électromotrice de 1.47 volts pour décomposer l'eau, et que néanmoins bien au-dessous de cette différence de potentiel, il passe dans l'électrolyte un courant qu'on peut constater au galvanomètre. Ce phénomène *a été* attribué à plusieurs causes. D'une part on

avancé que l'électrolyte était décomposé, mais que les ions ne pouvaient se dégager, qu'ils étaient absorbés par les électrodes, et que par leur lente diffusion et leur réunion ils donnaient lieu à un léger courant. D'autre part, on a attribué cette conductibilité à l'air dissous dans l'électrolyte.

Enfin, nous devons rappeler ici ce qui a été dit au traitant de l'hypothèse d'Ostwald sur la décomposition des électrolytes : que des charges électriques peuvent être transmises dans un électrolyte sans décomposer ce dernier.

DES DENSITÉS DE COURANT ET DES FORCES ÉLECTROMOTRICES A EMPLOYER POUR LES DÉPOTS MÉTALLIQUES

Pour chaque électrolyte, et suivant sa température, il faut employer un courant donné pour en extraire le métal en qualité voulue. L'unique guide en ces cas est la pratique. Nous indiquons ci-dessous les densités de courant et les forces électromotrices à employer pour précipiter de leurs dissolutions habituellement utilisées à cet effet, différents métaux, sous forme de dépôt métallique, solide et adhérent.

	Ampères par décimètre carré.	Volts par cuve.
Cuivre, bain acide.....	1.5 à 4	0.5 à 1.5
» bain au cyanure.....	0.3 à 0.5	3 à 5
Argent, bain » »	0.15 à 0.5	0.5 à 1
Or, bain » »	0.07 à 0.15	0.5 à 4
Fer, bain à l'oxalate.....	0.15 à 0.45	1.0 à 1.3
Nickel, bain au sulfate double.	0.3 à 0.6	2 à 3
Cobalt, bain » » »	0.5 à 0.7	2 à 3

DE L'ACTION ÉLECTROLYTIQUE DES COURANTS ALTERNATIFS

Ainsi que nous l'avons fait observer, les courants alternatifs ne peuvent être employés en électrolyse. Cependant, on a re-

marqué qu'en faisant passer dans un électrolyte un courant alternatif, il y avait dans certains cas décomposition du bain, tandis que dans d'autres ce dernier restait intact. Ce fait est facile à expliquer : La décomposition d'un électrolyte sous l'action d'un courant alternatif dépend de la rapidité des changements de sens du courant et de la densité de ce dernier aux électrodes.

Lorsque les renversements de courant sont peu rapides et que la quantité des ions libérés est suffisamment grande, il y a production à chaque électrode d'un mélange d'éléments positifs et négatifs. Quand les changements de direction du courant sont très lents, les éléments libérés aux deux électrodes, par la portion de courant allant de l'une à l'autre, ont le temps de se séparer et de quitter les électrodes avant que la portion suivante du courant, allant en sens contraire de la première, ne mette en liberté une nouvelle quantité d'éléments qui pourraient se recombiner avec ceux précédemment libérés. Si, avec une vitesse donnée de renversements la densité de courant est assez élevée, la quantité de produits mis en liberté par celui allant d'une électrode à l'autre sera aussi grande que leur dégagement sera rapide, et qu'ils se sépareront plus vite des électrodes avant que le second courant allant en sens inverse ne mette à son tour en liberté des éléments qui se recombineraient avec les premiers. Dans un cas comme dans les autres les éléments séparés auront moins d'affinité les uns pour les autres, puisqu'ils ne seront plus à l'état naissant lorsqu'ils arriveront en contact.

CALCUL DES TRAVAUX ÉLECTROLYTIQUES

Dans une électrolyse industrielle on peut être amené à calculer plusieurs travaux électrolytiques, afin de pouvoir se rendre exactement compte du phénomène qui se produit.

Soit : E, la force électromotrice du générateur électrique ;

R, sa résistance intérieure en ohm;

I, l'intensité du courant exprimée en ampères;

r, la résistance en ohms des conducteurs transmettant le courant du générateur électrique à l'électrolyseur;

ρ, la résistance en Ohms de l'électrolyte;

e, la force contre-électromotrice de décomposition exprimée en volts;

ε, la différence de potentiel à l'entrée et à la sortie du bain, c'est-à-dire à l'anode et à la cathode;

t, la durée de l'opération.

On peut calculer toute la série des travaux, en commençant par le travail total et en terminant par celui absorbé par la décomposition de la molécule.

Ces divers travaux seront exprimés en chevaux-heures.

Le travail total $= \dfrac{E\ I\ t}{g \times 75}$

Le travail perdu dans le générateur $= \dfrac{R\ I^2\ t}{g \times 75}$

Le travail perdu dans les conducteurs $= \dfrac{r\ I^2\ t}{g \times 75}$

Le travail reçu par l'électrolyseur $= \dfrac{\varepsilon\ I\ t}{g \times 75}$

Le travail perdu dans l'électrolyseur $= \dfrac{\rho\ I^2\ t}{g \times 75}$

Le travail absorbé par la décomposition moléculaire $= \dfrac{e\ I\ t}{g \times 75}$

En égalisant le travail total à la somme des travaux partiels on aura :

$$\frac{E\ I\ t}{g \times 75} = \frac{R\ I^2\ t + r\ I^2\ t + \rho\ I^2\ t + e\ I\ t}{g \times 75}$$

Soit R^1 la résistance totale du système :

$$R^1 = (R + r + \rho)$$

$$\text{on a } \frac{E\ I\ t}{g \times 75} = \frac{(R^1\ I^2 + e\ I)\ t}{g \times 75}.$$

En supprimant les facteurs communs, l'expression représente la relation entre la force électromotrice du générateur électrique, la résistance totale du circuit, l'intensité du courant électrique et la force contre-électromotrice de décomposition de bain.

$$E = R^1\ I + e$$

En ne considérant que le travail dépensé par l'électrolyseur, on a :

$$\frac{\varepsilon\ I\ t}{g \times 75} = \frac{\rho\ I^2\ t}{g \times 75} + \frac{e\ I\ t}{g \times 75}$$

$$\varepsilon = \rho\ I + e$$

RENDEMENT D'UN SYSTÈME ÉLECTROLYTIQUE

Au point de vue du rendement d'un système électrolytique, on peut avoir à calculer le rendement en fonction de la quantité d'électricité qui a traversé le bain, et le rendement en fonction de la quantité d'énergie absorbée par ce dernier, c'est-à-dire la masse de métal obtenu correspondant à une quantité d'énergie absorbée égale à un cheval-heure.

Soit : M, le poids de métal obtenu ;

M^1, le poids de métal qu'on aurait dû obtenir s'il ne s'était pas produit de perte ;

z, l'équivalent électrochimique ;

φ, le rendement en fonction de la quantité d'électricité qui a traversé l'électrolyte ;

On a successivement :

$$M^1 = z\ I\ t$$

$$\varphi = \frac{M}{M^1} = \frac{M}{z\ I\ t}$$

Quant au rendement φ^1 en fonction de la quantité d'énergie absorbée par le bain, on a

$$\varphi^1 = \frac{M}{W\,ch.x} = \frac{M^1 \times g \times 75}{\varepsilon\ (I\ t)}$$

Dans cette expression. $W\,ch.x$ représente l'énergie en chevaux-vapeur-secondes.

$$\frac{E\ I\ t}{g \times 75}$$

Le rendement φ^1 reste constant pour un système électrolytique donné, à condition que la composition du bain reste constante pendant toute la durée de l'opération, et que la surface des électrodes soit constamment proportionnelle à l'intensité du courant. Admettons :

$$M = M^1 = z\ I\ t$$

En remplaçant dans l'expression :

$$\varphi^1 = \frac{M^1 \times g \times 75}{\varepsilon\ (I\ t)}$$

M^1 par sa valeur, on a :

$$\varphi^1 = \frac{z\ I\ t \times g \times 75}{\varepsilon\ (I\ t)}$$

d'où : $\varphi^1 = \dfrac{z \times g \times 75}{\varepsilon}$

Le rendement en fonction de la quantité d'énergie absorbée par l'électrolyte est indépendant de la quantité d'électricité ($I\ t$) qui le traverse ; et sa valeur est en raison inverse de la différence de potentiel prise aux électrodes. Or, cette différence de potentiel ε est représentée par l'expression :

$$\varepsilon = \rho\ I + e$$

C'est-à-dire est formée du produit de la résistance de l'électrolyte par l'intensité, et de la force contre-électromotrice de décomposition de l'électrolyte, dépendant de la chaleur de formation de la molécule décomposée. En agissant soit sur la surface des électrodes, soit sur leur écartement, on peut obtenir que le produit de la résistance de l'électrolyte par l'intensité du courant reste constamment égal à un volt.

En supposant que le terme ρI soit toujours égal à un volt, on peut déterminer les constantes relatives à un système électrolytique donné.

CHAPITRE IX

SÉPARATION ÉLECTROLYTIQUE DES PRINCIPAUX ÉLÉMENTS

Aluminium. — Al. — Poids atomique : 27. — Cet élément peut être séparé électrolytiquement de ses sels, soit en solution aqueuse, soit en fusion. — La séparation de ce métal par voie humide ne donne guère de résultats.

Industriellement on prépare l'aluminium par électrolyse en fusion ignée. La réduction du chlorure double d'aluminium et de sodium en fusion a été exécutée pour la première fois, en 1854, par Bunsen. Nous aurons l'occasion de décrire entièrement la fabrication de l'aluminium en traitant des applications industrielles.

Antimoine. — Sb. — Poids atomique : 119.6. — L'antimoine est facile à extraire par électrolyse. En solution acide et notamment en solution chlorhydrique, on peut obtenir, si la densité du courant est faible, un dépôt d'antimoine brillant, à éclat métallique. En cas contraire, il se dépose sous forme d'une masse spongieuse de couleur noirâtre. Les solutions de chlorure d'antimoine additionnées de tartrate ou d'oxalate d'ammoniaque donnent un dépôt d'un gris brillant. Les bromures et iodures sont pareillement décomposés. Les sulfosels donnent aussi un précipité ayant l'éclat métallique. M. Gore a obtenu des dépôts électrolytiques d'antimoine explosif. Cependant ce dernier est plutôt une combinaison du métal avec certains éléments du liquide dissolvant. Il ne se dépose d'ailleurs sous cette dernière forme que sous une certaine densité de courant. Sa couleur est généralement d'un noir d'acier. Pendant l'électrolyse des solutions acides d'an-

Chrome. — Cr. — Poids atomique : 52. — Les solutions concentrées de chlorure de chrome donnent un dépôt de chrome à l'état métallique. On obtient aussi le chrome par réduction au four électrique, de l'oxyde de chrome, etc.

Cobalt. — Co. — Poids atomique : 58,7. — En solution franchement acide, la séparation du cobalt n'est pas complète. Les solutions qui se prêtent le mieux à l'électrolyse sont celles qui sont très légèrement acides et additionnées de tartrates ou d'acétates alcalins. Il en est de même des solutions ammoniacales ou de cyanures doubles.

Cuivre. — Cu. — Poids atomique : 63,3. — Ce métal se dépose à l'état métallique dans des solutions neutres, acides ou alcalines. Nous aurons l'occasion de nous étendre longuement sur cet élément en traitant des applications industrielles.

Etain. — Sn. — Poids atomique : 118. — La précipitation électrolytique de ce métal est assez difficile, et peu de solutions s'y prêtent bien. Les meilleures sont celles de chlorure, de fluorure et de stannates alcalins.

Fer. — Fe. — Poids atomique : 56. — Par électrolyse les sels ferreux donnent généralement un dépôt métallique imparfait. Il se forme des sels ferriques. Cependant, en ajoutant à une solution de sels ferreux du citrate d'ammoniaque ou de l'oxalate d'ammoniaque et, de temps en temps, de l'acide citrique ou de l'acide oxalique, on obtient un dépôt de fer métallique.

Fluor. — Fl. — Poids atomique : 19. — Cet élément a été isolé par l'électrolyse à — 50° de l'acide fluorhydrique anhydre rendu conducteur par addition de fluorhydrate de fluorure de potassium. Il y a dégagement d'hydrogène au négatif et de fluor au positif. Il faut utiliser pour cette expérience des

électrodes en platine, ce dernier métal n'étant pas attaqué par le fluor à basse température.

Glucinium. — Gl. — Poids atomique : 9,3. — Becquerel a séparé ce métal par électrolyse d'une solution concentrée de chlorure de glucinium. Il peut être extrait de son chlorure et de son fluorure maintenus en fusion.

Iode. — I. — Poids atomique : 126,5. — En électrolysant de l'iodure de potassium ou de l'iodure de plomb maintenus en fusion, on peut constater à l'anode un dégagement de vapeurs d'iode. — Une solution aqueuse et concentrée d'acide iodhydrique donne de l'iode à l'anode, tandis qu'en solution diluée il y a en outre dégagement d'oxygène. Les iodures alcalins en solutions concentrées donnent de l'iode et sont transformés partiellement en iodate. Cette transformation est plus complète en présence d'alcalis.

Magnésium. — Mg. — Poids atomique : 24,3. — Par électrolyse d'une solution concentrée de chlorure de magnésium, en employant une cathode en cuivre, on obtient sur cette dernière un dépôt métallique. Ce métal peut aussi être facilement séparé du chlorure de magnésium en fusion, ou mieux encore du chlorure double de magnésium et de sodium.

Manganèse. — Mn. — Poids atomique : 54,9. — Le manganèse peut difficilement être séparé à l'état métallique de ses solutions acides ou neutres, car il se précipite à l'état d'oxyde. En opérant d'après la méthode Bunsen sur une solution chaude et concentrée de chlorure de manganèse on obtient, si la densité du courant est assez élevée, du manganèse métallique ; dans le cas contraire il se forme de l'oxyde. Si l'on électrolyse du manganèse en solution nitrique, cette dernière devient bientôt alcaline par suite de rédution de $N^2 O^5$ sous l'action de l'hydrogène naissant; et il se dépose

du métal au pôle négatif et de l'oxyde de manganèse au pôle positif.

Mercure. — Hg. — Poids atomique : 200. — Ce métal se dépose de ses solutions neutres, acides ou alcalines. La précipitation s'effectue avec une faible densité de courant. Les composés mercuriels insolubles dans l'eau se réduisent en métal sous l'action du courant électrique. Lorsqu'on électrolyse un mélange de sels de mercure, les métaux se déposent sous forme d'amalgame.

Nickel. — Ni. — Poids atomique : 58,6. — Les solutions qui se prêtent le mieux à la séparation électrolytique sont celles qui renferment du chlorure double de nickel et d'ammoniaque, ou du sulfate double de nickel et d'ammoniaque.

Or. — Au. — Poids atomique : 196,6. — L'or se dépose très facilement de ses solutions chlorurées et avec une densité de courant très faible. Les solutions de cyanure doubles se prêtent bien à l'électrolyse. Les composés aurifères insolubles sont pareillement décomposés.

Oxygène. — O. — Poids atomique : 16. — L'oxygène est obtenu en faisant passer un courant électrique dans de l'eau rendue conductrice par l'addition d'un acide, d'un alcali ou d'un sel. On doit employer une anode inoxydable. Il y a dégagement d'oxygène dans un grand nombre d'opérations électrolytiques.

Phosphore. — P. — Poids atomique : 31. — Les pyrophosphates alcalins donnent du phosphore et de l'oxygène à l'anode et l'alcali à la cathode. En utilisant une anode métallique, on obtient un phosphure de ce métal. Les acides phosphorique et pyrophosphorique donnent également du phosphore. On obtient du phosphore en chauffant au four électrique du métaphosphate de chaux et du charbon de cornue.

Les vapeurs qui se dégagent du four sont dirigées dans des condenseurs remplis d'eau sous laquelle le phosphore se rassemble.

Platine. — Pt. — Poids atomique : 194,4. — Les solutions de chlorure de platine additionnées de chlorure de sodium ou de chlorure d'ammonium et de quelques gouttes de soude caustique sont celles qui se prêtent le mieux à l'extraction du platine. Les composés insolubles sont facilement réduits sous forme de mousse de platine, de couleur noire.

Plomb. — Pb. — Poids atomique : 206,4. — Le nitrate, l'acétate, etc., en solutions neutres ou légèrement acides, donnent du plomb au négatif et de l'oxyde de plomb au positif. — Par addition d'un corps réducteur, on peut empêcher le plomb de se précipiter à l'état d'oxyde. En solution nitrique on peut obtenir tout le plomb à l'état d'oxyde au pôle positif, si la densité du courant est faible, tandis qu'avec une densité plus élevé il y aura dépôt de plomb métallique au négatif. Le plomb se précipite aussi de ses solutions alcalines.

Potassium. — K. — Poids atomique : 39. — Cet élément ne peut être extrait d'une solution aqueuse, si ce n'est en utilisant une cathode en mercure. On peut le préparer par électrolyse de ses sels en fusion.

Sélénium. — Se. — Poids atomique : 79. — Le sélénium peut être obtenu par électrolyse d'une solution d'acide sélénhydrique, ainsi que d'une dissolution d'acide sélénieux. Il a été séparé par décomposition électrolytique d'une solution aqueuse de séléniate de nickel additionnée de séléniate de soude et d'acide sélénique. Cette décomposition est due à l'acide sélénique, car elle cesse si l'on y ajoute de l'ammoniaque (Gore).

Silicium. — Si. — Poids atomique : 28. — Cet élément

peut être extrait par électrolyse d'un mélange fondu de silice et de chlorures ou de fluorures alcalins.

Sodium. — Na. — Poids atomique : 23. — Mêmes observations que pour le potassium. Nous verrons l'application des cathodes au mercure dans la description des procédés Castner et Kellner pour la préparation de la soude caustique.

Soufre. — S. — Poids atomique : 32. — Une solution de sulfure de potassium électrolysée, en employant des électrodes inattaquables, donne à la cathode du soufre et un dégagement simultané d'hydrogène.

Tellure. — Te. — Poids atomique : 125. — Cet élément peut être séparé de ses dissolutions acides et alcalines. Une solution de chlorure de tellure dans laquelle plongent deux électrodes en platine donne un dépôt de tellure, de couleur noire.

Zinc. — Zn. — Poids atomique : 65. — Le zinc peut être extrait électrolytiquement d'un grand nombre de solutions de ses divers sels. Il peut se déposer en liqueur acide, alcaline ou neutre.

CHAPITRE X

GALVANOPLASTIE

OBSERVATIONS PRÉLIMINAIRES

La galvanoplastie a été la première application de l'électrolyse et elle en est encore aujourd'hui une des branches les plus importantes. Cette industrie consiste, soit à prendre en métal un modèle, soit à recouvrir divers objets d'une couche métallique. A cet effet on utilise la décomposition par électrolyse de sels métalliques en dissolutions, en prenant comme cathode la pièce à modeler ou à recouvrir.

Nous étudierons d'abord le modelage par la galvanoplastie et ensuite l'art de revêtir les objets métalliques ou métallisés d'une couche d'un autre métal.

MODELAGE PAR GALVANOPLASTIE

La découverte du modelage par galvanoplastie fut faite, vers 1837-1838, presque simultanément par Jacobi et Spencer. Dès lors, elle ne cessa de faire des progrès.

Les moules sont ordinairement en cire ou en gutta-percha. Cette dernière substance se ramollit dans l'eau chaude et peut acquérir une grande plasticité. Elle possède en outre la propriété d'être inattaquable par les acides et les solutions salines.

Lorsque l'empreinte est prise, on en frotte la surface avec de la plombagine pour la rendre conductrice, ou bien on la badigeonne avec une solution de nitrate d'argent ou d'acétate de plomb, qu'on sulfure ensuite sous l'action d'un courant d'hydrogène sulfuré. On l'attache ensuite au moyen d'un fil conducteur et l'on s'en sert comme cathode dans le bain

galvanique, généralement composé d'une solution acide de sulfate de cuivre. L'anode est formée d'une plaque de cuivre offrant sensiblement la même surface que le moule, de manière à ce que le dépôt soit bien uniforme. Pour que ce dernier soit régulier et fin, il faut prendre de nombreuses précautions. — Au début de l'opération le dépôt commence aux points d'attache du conducteur et sur les parties saillantes du moule. La force du courant est alors concentrée sur une surface minime et le métal déposé est cassant. On remédie à cet inconvénient en commençant l'opération avec une faible intensité de courant et en éloignant les électrodes, que l'on pourra rapprocher à nouveau lorsque la surface du moule sera entièrement revêtue d'une couche de métal. La nature du dépôt, et, par conséquent, la finesse de l'empreinte dépendent de l'intensité du courant. Celle-ci ne doit pas être trop grande. Une densité de courant de 0,6 à 1,5 ampère par décimètre carré, est à recommander. La galvanoplastie en ronde-bosse a offert dans les débuts de nombreuses difficultés, dues généralement à la dimension et aux inégalités des pièces à modeler. Ces difficultés ont été vaincues par l'emploi d'une anode ayant en quelque sorte la même forme que la cathode et permettant ainsi d'obtenir des dépôts d'épaisseur uniforme.

L'application de la galvanoplastie à la reproduction de gravures et à la gravure elle-même s'est développée en même temps que son application à la décoration.

Comme exemple de la première, nous indiquerons le procédé suivi par *l'Ordnance Survey*, à Southampton, pour la reproduction des planches de cartes géographiques.

La plaque de cuivre destinée à la reproduction est d'abord nettoyée avec une dissolution de potasse caustique dans le but de la dégraisser; puis elle est chauffée et revêtue à sa face postérieure d'une couche de cire. L'autre face est d'abord

badigeonnée avec une solution de cyanure double de potassium et d'argent, puis avec une dissolution d'iode dans de l'alcool. Il se forme ainsi une couche d'iodure d'argent bon conducteur et qui prévient l'adhérence entre le dépôt de cuivre et la plaque gravée. Ainsi préparée, la plaque à reproduire est placée dans un châssis et ses coins sont recouverts d'une préparation isolante qui y préviendra les dépôts de cuivre. Le châssis est fixé bien horizontalement dans le bain et l'anode est placée au fond du bac à 0^m025 de la plaque à reproduire. Les deux plaques sont maintenues à cette distance l'une de l'autre par de petits taquets en bois portés par le châssis. Comme bain, on emploie une dissolution de sulfate de cuivre, de densité 1,15, et renfermant 5 pour 100 d'acide sulfurique libre. Pour empêcher la dissolution de s'appauvrir près de l'anode, pour obtenir un dépôt uniforme et pour prévenir la polarisation, on lui donne un mouvement continuel. Dans ce but le bac est monté sur un axe, sur lequel il oscille régulièrement par un moyen mécanique.

L'installation de reproduction de l'*Ordnance Survey* se compose de 23 bacs montés en série.

Pour un dépôt uniforme et à grain fin, la densité du courant ne doit pas dépasser 0,6 à 0,7 ampère par décimètre carré. — Les plaques ont 0^m98 de longueur sur 0^m67 de largeur.

GRAVURE GALVANIQUE

Nous venons de voir que dans un bain électrolytique avec anode soluble, cette dernière se dissout en quantité égale au métal déposé. De sorte que si on utilise comme anode une feuille de cuivre recouverte par places d'un enduit isolant celles-ci ne seront pas attaquées. Les places enduites conserveront donc la même épaisseur, tandis que les autres seront

attaquées peu à peu. C'est sur ce principe qu'est basée la gravure galvanique.

Pour avoir une planche de cuivre gravée en taille douce, on la recouvre d'une mince couche d'un vernis isolant, puis on y trace à la pointe les traits du dessin. Cette plaque disposée ensuite comme anode soluble dans le bain de sulfate de cuivre, se creuse partout où le métal a été mis à découvert, et le dessin est ainsi gravé avec une parfaite régularité. C'est par un procédé analogue qu'on est arrivé à reproduire le damasquinage et les incrustations japonaises, en gravant électrolytiquement une plaque de cuivre et en la plaçant ensuite comme cathode dans un bain de dorure ou d'argenture. Il y a ainsi dépôt d'or ou d'argent dans les cavités seules. Une fois ces dernières remplies, il suffit de polir les objets.

CUIVRAGE ET LAITONNAGE

Il y a deux catégories de cuivrage : le cuivrage à faible épaisseur et le cuivrage à forte épaisseur. Le premier ne s'emploie guère que pour revêtir certains métaux, tel que le fer et le zinc, soit pour leur donner un autre aspect, soit, et c'est le plus souvent le cas, pour leur permettre d'être recouverts d'une couche d'or ou d'argent qui, appliquée directement, n'aurait aucune cohésion. Le second n'est ordinairement utilisé que pour le cuivrage de gros objets en fer et en fonte, qu'il doit préserver de l'oxydation, car, tandis que le fer et la fonte exposés à l'air humide subissent une altération qui se propage rapidement jusque dans les couches profondes, le cuivre ne subit qu'une attaque superficielle, formant un vernis ou patine qui protège les couches sous-jacentes et donne aux objets une teinte recherchée.

Cuivrage à faible épaisseur. — Pour que le dépôt de cuivre soit adhérent, il faut que les surfaces à recouvrir soient

propres. A cet effet on décape et on dégraisse les pièces avant de les placer dans le bain. Ces deux opérations varient avec la nature du métal à recouvrir. Les objets en fer et en fonte sont décapés dans une dissolution d'acide sulfurique à 1/10, rincés à l'eau, puis dégraissés dans une dissolution chaude de carbonate de soude et rincés de nouveau.

Cuivrage du fer et de l'acier. — Les objets en fer ou en acier peuvent être cuivrés dans les deux bains suivants. Le premier peut être utilisé à froid, le second à chaud.

Bisulfite de soude.....	1.000 gr.	400 gr.
Cyanure de potassium.....	1.000 »	1.400 »
Carbonate de soude.....	2.000 »	1.000 »
Acétate de cuivre.....	950 »	1.000 »
Ammoniaque.....	700 »	600 »
Eau	50 litres.	50 litres.

La force électromotrice doit être de 3 à 5 volts, et la densité du courant de 0,3 à 0,5 ampère par décimètre carré. Ces bains n'ont qu'un inconvénient, c'est d'être d'un prix trop élevé. Aussi ne sont-ils utilisés que pour des objets de petites dimensions.

Cuivrage du zinc. — Pour cuivrer le zinc, on peut employer avec succès le bain suivant :

Eau	25 litres.
Bisulfite de soude.....	100 grammes.
Cyanure de potassium.	700 »
Acétate de cuivre.....	450 »
Ammoniaque	150 »

On peut encore préparer un bain en dissolvant 250 grammes de sulfate de cuivre dans un litre d'eau chaude. Après avoir laissé refroidir, on y ajoute de l'ammoniaque jusqu'à coloration bleu foncé. Ce mélange est ensuite additionné jusqu'à

décoloration d'une dissolution concentrée de cyanure de potassium. — On peut aussi dissoudre un kilogramme de carbonate de cuivre fraîchement préparé, dans un mélange de 25 litres d'eau et de 3 kilogrammes de cyanure de potassium.

Force électromotrice nécessaire pour ces bains : de 3 à 5 volts. Densité de courant, de 0,2 à 0,6.

Cuivrage à forte épaisseur. — Le cuivrage à forte épaisseur n'est guère utilisé que pour le fer et la fonte. On l'emploie principalement pour les objets de grandes dimensions : les candélabres, les statues, etc.

Il existe deux genres de cuivrage à forte épaisseur. Dans l'un le cuivre est déposé sur un vernis qui l'isole du fer, et dans l'autre il est directement déposé sur le métal.

1° *Procédé Oudry.* — Dans ce procédé le fer est d'abord recouvert d'une peinture au minium, puis d'une couche de vernis résineux très résistant qui est séché à l'étuve. La surface des objets ainsi préparés est rendue conductrice de l'électricité au moyen de plombagine. On peut aussi utiliser un vernis composé d'huile siccative et de cuivre en poudre. Les objets apprêtés de la sorte sont placés dans le bain. On prépare ce dernier en dissolvant des cristaux de sulfate de cuivre, à peu près jusqu'à saturation, dans un mélange d'eau et d'acide sulfurique renfermant 10 0 0 d'acide en volume. Le liquide ainsi établi doit marquer 25° Baumé. Il est employé à froid et on l'entretient par l'addition de sulfate de cuivre en évitant toutefois d'en saturer entièrement la solution, car en ce cas il se déposerait sur l'anode des cristaux qui nuiraient à l'opération. Le dépôt qui se produit aura toute l'adhérence et l'épaisseur qu'exigent les diverses applications. L'emploi d'un enduit a l'inconvénient de grossir les lignes et les contours. D'autre part, cette séparation entre les deux métaux présente un

avantage, car le fer et le cuivre, au contact l'un de l'autre et en présence de l'humidité, forment un véritable élément de pile, dont le fer est le négatif. Il est, par conséquent, vivement attaqué. Ce fait peut être remarqué lorsqu'il se produit une déchirure sur une couche de cuivre recouvrant du fer. — Pour un dépôt de cuivre solide, il faut employer une densité de courant de 1,5 à 4 ampères par décimètre carré.

Procédé Gauduin. — Dans ce procédé le cuivre est déposé directement sur le fer. Le bain est acide. Il est composé d'oxalate double de cuivre et de soude, avec un excès d'acide oxalique. L'opération exige une température de 50 à 60°.

Pour donner au cuivre une plus forte épaisseur on peut terminer l'opération dans un second bain renfermant du sulfate de cuivre et 10 0/0 d'acide sulfurique libre, ce bain étant plus économique. — La force électromotrice pour un bain de cuivre acide est de 0,5 à 1 volt; quant à la densité du courant, elle varie de 0,2 à 4 ampères par décimètre carré, suivant la finesse du grain à obtenir.

Laitonnage de l'acier, du fer et de la fonte. — Le bain de laiton se prépare en mélangeant les deux solutions suivantes :

1°	Eau ordinaire..... ...	10 litres.
	Acétate de cuivre.....	625 grammes.
	Protochlorure de zinc...	500 »
2°	Eau ordinaire.....	40 litres.
	Bisulfite de soude.....	1.000 grammes.
	Cyanure de potassium..	2.500 »
	Carbonate de soude.....	5.000 »

Les anodes sont en laiton. — La densité du courant et la composition du bain sont de toute importance. Avec une densité faible, le dépôt est rouge; si, au contraire, elle est trop élevée, il est trop blanc. Si le dépôt est rouge, on augmente la

proportion de sels de zinc du bain, ou encore, on remplace momentanément l'anode de laiton par une anode de zinc. Si, par contre, il est trop pâle, on additionne le bain de sels de cuivre, ou l'on remplace l'anode de laiton par une anode en cuivre.

La force électromotrice nécessaire est de 3 à 4 volts, et la densité du courant varie de 0,1 à 0,5 ampère par décimètre carré.

Laitonnage du zinc. — Pour recouvrir le zinc d'une couche de laiton on procède comme suit :

On prépare deux solutions, composées la première de :

Eau	10	litres.
Acétate de cuivre.....	700	grammes.
Protochlorure de zinc.....	700	»
Ammoniaque.....	800	»

La seconde de :

Eau	40	litres.
Bisulfite de soude.....	1.400	grammes.
Cyanure de potassium à 70 0/0.	2.000	»

On mélange les deux solutions et on filtre.

Les anodes employées sont en laiton. — Mêmes observations que ci-dessus au sujet de la coloration du dépôt.

ARGENTURE ET DORURE

Les premiers essais de dorure par la pile sont dûs à de la Rive qui, pour la première fois, réussit en 1840 à dorer le cuivre et le laiton en décomposant par le courant une dissolution de chlorure aurique. Quelques mois après lui, également en 1840, MM. H. et G. Elkington prirent des brevets pour la dorure et l'argenture par les solutions alcalines de cyanures d'or ou d'argent dans le cyanure de potassium. D'autres brevets furent pris en France, en 1841, par M. de

Ruolz, pour des procédés presque identiques. Depuis cette époque on n'a guère fait que des améliorations de détail.

Opérations préliminaires. — Les pièces à argenter ou à dorer doivent subir une série d'opérations destinées à faire disparaître la couche de matières grasses ou d'oxyde, ou de sulfure qui salissent leur surface et qui empêcherait le dépôt de se former avec adhérence et solidité. C'est de la préparation des pièces que dépend en grande partie le succès des opérations ultérieures.

Pour débarrasser les objets en cuivre ou en bronze des matières graisseuses, on les recuit au rouge sombre. — Les pièces en maillechort, en fer et en alliage de zinc et d'étain sont dégraissées dans une solution chaude de carbonate de soude, puis rincées sous un filet d'eau. Les objets dégraissés et rincés sont ensuite décapés. Ceux en cuivre ou en bronze sont passés dans un bain contenant de 5 à 20 parties d'acide sulfurique et 100 parties d'eau, on les y laisse jusqu'à ce qu'ils prennent une couleur rougeâtre; ceux en acier, en fer et en fonte sont décapés dans de l'acide sulfurique dilué à 1 0/0. — Quant au maillechort, on le décape à l'acide chlorhydrique. Pour décaper l'argent, on le chauffe au rouge, puis on le passe dans de l'acide sulfurique dilué.

Comme les manières de préparer les pièces à argenter et à dorer varient à l'infini, nous ne nous y étendrons pas davantage.

Argenture. — Les bains employés pour l'argenture sont généralement formés d'un cyanure double d'argent et de potassium.

On commence par préparer du nitrate d'argent. A cet effet on dissout 250 grammes d'argent dans 500 grammes d'acide nitrique à 40° Baumé et on évapore la dissolution jusqu'à siccité. Si l'argent employé renferme du cuivre, on maintient

pendant quelque temps la masse en fusion au-dessous du rouge sombre, de manière à ne décomposer que le nitrate de cuivre.

Pour s'assurer que l'opération est terminée, on dissout une petite portion de la masse dans un peu d'eau. Cette dernière ne doit pas se colorer en bleu. Après refroidissement de la masse fondue, on la reprend par l'eau, on filtre pour séparer l'oxyde de cuivre et on a ainsi une solution de nitrate d'argent.

Si on ne dispose que d'argent contenant beaucoup de cuivre, on peut le dissoudre dans l'acide nitrique et le précipiter à l'état de chlorure d'argent par l'addition d'une solution d'eau salée. Le chlorure d'argent sert de point de départ à la solution cyanurée.

Cette dernière peut se préparer de diverses manières. En voici les plus simples :

1° Précipiter une solution de nitrate d'argent par l'addition de carbonate de soude, puis filtrer le précipité, le laver à l'eau distillée et le dissoudre dans une solution de cyanure de potassium ;

2° Précipiter une solution de nitrate d'argent quelconque par un excès d'eau salée, filtrer, laver sur le filtre le précipité de chlorure d'argent avec de l'eau pure jusqu'à ce que la solution qui filtre ne précipite pas par addition de quelques gouttes de nitrate d'argent. Enfin dissoudre le précipité dans une solution de cyanure.

On peut aussi précipiter une solution de nitrate d'argent légèrement acide par du cyanure de potassium, puis laver le précipité et le dissoudre dans une solution de cyanure de potassium. On a remarqué que les vieux bains donnent des dépôts plus adhérents et plus brillants. Un bain peut être vieilli artificiellement en y ajoutant un ou deux millièmes d'ammoniaque. On arrive au même résultat en soumettant le

bain à une ébullition prolongée pendant quelques heures. En ce cas il doit y avoir réduction d'une certaine quantité de cyanure de potassium en formiate de potasse et en ammoniaque et, par conséquent, diminution de la teneur en cyanure.

Marche à suivre. — On emploie comme anodes des lames d'argent pur, de surface à peu près égale à celle des objets à argenter et on les place à au moins 10 centimètres de ces derniers. Les anodes sont suspendues à des fils de platine et doivent plonger entièrement dans le liquide, car autrement elles se couperaient très rapidement au niveau du bain. Pour éviter les inégalités de dépôt, les cathodes sont généralement suspendues à un cadre mobile mû par un excentrique, de sorte que le bain se trouve constamment remué.

Cette agitation de l'électrolyte est nécessaire, car il se séparerait en couches de diverses densités. La partie la plus électrolysable étant la plus concentrée et se trouvant dans le fond, vu sa plus grande densité la cathode se recouvrirait d'un dépôt de moins en moins épais en allant de bas en haut.

Malgré la dissolution de l'anode, les bains s'appauvrissent, car la quantité d'argent fourni par cette dernière est plus petite que celle qui se dépose. On remédie à cet appauvrissement en ajoutant au bain un peu de cyanure d'argent dissous dans du cyanure de potassium.

En outre, une partie du cyanure de potassium se transforme peu à peu en cyanate, puis en carbonate de potasse et en ammoniaque.

On opère généralement à la température ordinaire pour les grosses pièces et à chaud pour les petites.

Pour argenter comme pour dorer des objets en acier, en fer, en fonte, en zinc, etc., il faut préablement les recouvrir

d'une mince couche de cuivre, dans un bain de cyanure double de cuivre et de potassium.

Pour argenter l'acier sans cuivrage préalable, on peut le passer pendant quelques instants dans un bain composé de nitrate d'argent et de nitrate de mercure, en solution nitrique diluée. Le métal se recouvre ainsi d'une légère couche d'argent et peut ensuite être mis au bain d'argenture.

Les objets étant revêtus d'une couche d'argent d'épaisseur suffisante, sont rincés à l'eau, puis passés dans une dissolution légère d'acide sulfurique et ensuite de nouveau dans l'eau. Après un séchage dans de la sciure de bois, les pièces argentées sont soumises au gratte-bossage et au brunissage.

La force électro-motrice nécessaire varie de 2 à 3 volts. La densité de courant est comprise entre 0,15 à 0,5 ampère par décimètre carré.

Dorure. — La dorure s'opère soit à froid, soit à chaud. — La dorure à froid s'emploie pour les objets de grandes dimensions et la dorure à chaud pour les petites pièces.

Pour préparer un bain de dorure à froid, on procède comme suit : on dissout 100 grammes d'or vierge dans de l'eau régale, on évapore jusqu'à consistance sirupeuse, on reprend par l'eau distillée et on étend à deux litres, puis on mélange le liquide ainsi obtenu avec une solution de 200 grammes de cyanure de potassium dans 8 litres d'eau. On fait ensuite bouillir pendant une demi-heure. — Ce bain s'emploie à la température ordinaire. — L'anode doit être en or et suspendue par des fils de platine.

Ces bains sont entretenus en y ajoutant une solution de cyanure d'or dans du cyanure de potassium.

Pour dorer à chaud l'argent, le cuivre et les alliages riches en cuivre, on dissout 600 grammes de phosphate de soude cristallisé dans 8 litres d'eau distillée, et 10 grammes de

chlorure d'or dans 1 litre d'eau distillée et on mélange ces deux solutions. En même temps, on prépare une dissolution de 10 grammes de cyanure de potassium et de 100 grammes de bisulfite de soude dans 1 litre d'eau distillée et on ajoute ce mélange au précédent. Ce bain est employé dans des cuves en fer émaillé ou en bois doublées de gutta-percha et chauffées à 70° au bain-marie. L'anode est en platine. Le bain doit être maintenu en agitation pendant la durée de l'opération qui n'est que de quelques instants. L'or se dépose en couche excessivement mince et communique ainsi aux objets une apparence suffisante.

On peut encore préparer des bains de cyanure double d'or et de potassium de diverses autres manières, savoir :

1° En précipitant une solution de chlorure d'or par l'ammoniaque et en dissolvant le précipité dans une solution de cyanure de potassium ;

2° En précipitant une solution de chlorure d'or acide par du cyanure de potassium et en dissolvant le précipité, lavé à l'eau distillée, dans une solution de cyanure de potassium.

La force électromotrice nécessaire varie de 0,5 à 1 volt et la densité de courant est comprise entre 0,07 et 0,15 ampère par décimètre carré.

Or vert, or rouge. — Il est facile de faire varier la couleur de l'or et obtenir à volonté de l'or vert ou de l'or rouge. Pour avoir de l'or vert, on ajoute au bain de dorure une dissolution de cyanure double d'argent et de potassium, jusqu'à ce que le dépôt prenne la teinte voulue. En ce cas, on emploie comme anode soluble une plaque en alliage d'or et d'argent. L'or déposé sera rouge si on ajoute au bain une dissolution de cyanure double de cuivre et de potassium, et en employant une anode soluble en alliage d'or et de cuivre.

Dorure et argenture de l'aluminium. — La dorure et l'argenture directes de l'aluminium sont très difficiles à exécuter. Beaucoup de formules ont été recommandées, mais aucune n'est entrée dans la pratique industrielle. Au besoin, on peut procéder à la dorure et à l'argenture des pièces en aluminium en les revêtant préalablement d'une mince couche de cuivre; mais dans la plupart des cas la coloration de ce dernier métal peut nuire au but désiré. Il est donc préférable d'employer le procédé Oppermann, qui consiste à amalgamer superficiellement l'aluminium. A cet effet, on suspend les objets en aluminium au pôle négatif dans un bain formé d'une dissolution chaude d'un sel de mercure dans une solution de cyanure de potassium ou d'un autre cyanure alcalin. La température la plus convenable est de 60° à 70°. Au sortir de ce premier bain, les objets sont soigneusement lavés à l'eau froide, puis recouverts d'or ou d'argent dans un des bains décrits ci-dessus. (Ce procédé de préparation peut également servir au nickelage ou à tout autre dépôt galvanique). — L'anode doit être du métal dont on veut recouvrir l'aluminium.

On peut composer le bain de mercure comme suit :

Sulfate de mercure....	1 partie.
Cyanure de potassium.	2 parties.
Eau distillée.....	30 »

Les objets en aluminium de qualité inférieure, renfermant une certaine quantité de silicium peuvent être simplement décapés dans l'acide chlorhydrique dilué, puis directement argentés ou dorés au moyen des bains décrits précédemment.

Argenture et dorure de corps mauvais conducteurs. — Pour argenter ou dorer des corps mauvais conducteurs, tels fleurs, insectes, etc., il faut d'abord rendre leur surface conductrice. Cette métallisation peut se faire de diverses manières.

Le procédé le plus simple consiste à badigeonner les pièces avec une dissolution de nitrate d'argent ou d'acétate de plomb et à les exposer ensuite à un courant d'hydrogène sulfuré. Le sulfure d'argent ou de plomb ainsi formé étant bon conducteur d'électricité, les pièces préparées de cette manière sont recouvertes d'une mince couche de cuivre, puis mises dans les bains de dorure ou d'argenture. Cette manière de procéder s'applique aussi au nickelage, au cobaltisage, au platinage, etc.

PLATINAGE

Pour exécuter le platinage, on prépare le bain suivant : On fait dissoudre dans de l'eau régale 10 grammes de platine, puis on évapore à siccité et on dissout le chlorure obtenu dans 500 cc. d'eau distillée. Au mélange ainsi préparé on ajoute une solution de 100 grammes de phosphate d'ammoniaque dans 500 cc. d'eau distillée. Il se forme un abondant précipité. Ensuite on ajoute peu à peu, et en agitant, une dissolution de 500 grammes de phosphate de soude dans 1 litre d'eau distillée, puis on fait bouillir, en remplaçant au fur et à mesure l'eau évaporée jusqu'à ce que la solution devienne incolore et ne dégage plus l'odeur d'ammoniaque. Ce bain doit être utilisé à chaud et avec un courant intense. L'anode en platine ne se dissout pas.

On peut aussi employer comme bain du chlorure de platine dissous dans une solution de cyanure de potassium. Une anode en platine est également insoluble dans ce dernier mélange.

NICKELAGE

Le nickelage ayant pris ces dernières années une extension considérable, nous croyons utile de nous étendre un peu longuement sur ce sujet.

Le nickelage se divise en trois parties, à savoir :

1° Préparation des objets à nickeler;

2° Mise au bain et conduite de l'opération électrolytique.

3° Finissage des pièces.

Préparation des objets à nickeler. — Avant d'être mises au bain, les pièces doivent être nettoyées avec grand soin et polies; en un mot, elles doivent avoir le brillant qu'elles présenteront au sortir du bain de nickelage. En effet, des pièces polies mises au bain conservent ce poli après le nickelage, tandis que si elles sont rugueuses, les mêmes rugosités paraîtront malgré la couche de nickel. Les objets devront donc être soigneusement polis.

Cette opération se pratique d'abord sur des cylindres en bois saupoudrés de sable ou d'émeri finement pulvérisé, puis sur des disques formés de plusieurs couches de drap et enduits d'un mélange de chaux en poudre et d'huile stéarique. Les pièces ainsi polies sont ensuite dégraissées. A cet effet, on les plonge pendant un quart d'heure dans une solution chaude renfermant 10 0/0 de potasse; on atteint le même but en frottant les pièces avec une brosse trempée dans un mélange chaud de carbonate de soude, de blanc d'Espagne et d'eau. — Après un rinçage à l'eau claire, les pièces sont brossées avec la brosse circulaire et de la chaux vive en poudre, puis rincées à nouveau. Cette dernière opération est encore quelquefois suivie d'un ponçage et d'un nouveau rinçage à l'eau claire. On procède ensuite au décapage qui varie avec la nature du métal à nickeler.

Décapage des objets en zinc. — Les pièces en zinc sont d'abord passées dans une solution de potasse ou de soude, puis dans un bain d'eau renfermant 2 0 0 d'acide sulfurique, 1 0 0 d'acide nitrique et 1 2 0 0 de sel ordinaire. Elles sont ensuite rincées à l'eau, brossées avec du blanc d'Espagne, rincées de nouveau et finalement séchées dans de la sciure de bois. Comme le zinc se dissout facilement dans les

bains de nickel, on le recouvre d'une mince couche de cuivre avant de le soumettre au nickelage. On pourra employer avec succès pour le cuivrage un des bains à base d'acétate de cuivre et de cyanure de potassium, décrits à l'article *Cuivrage*. — Ce cuivrage peut être remplacé par une amalgamation, procédé que nous croyons du reste préférable, car le nickel déposé sur le zinc amalgamé paraît plus beau et plus résistant que celui qui est déposé sur le zinc recouvert de cuivre. L'amalgamation est obtenue par une courte immersion dans un mélange à 1 0/0 de nitrate acide de mercure. L'immersion trop prolongée dans ce bain mercuriel rendrait le métal cassant, car l'amalgamation s'étendrait peu à peu aux couches inférieures.

Décapage des objets en cuivre et des alliages de cuivre. — D'ordinaire, on emploie d'abord une solution à 10 0/0 d'acide nitrique, puis une solution à 5 0/0 de cyanure de potassium. Les bains de décapage pour cuivre peuvent du reste être préparés de différentes manières. Au sortir des bains de décapage, les pièces doivent, après rinçage à l'eau claire, être immédiatement mises au bain de nickelage. Dans le cas où cette opération ne peut être exécutée de suite après le décapage, on conserve les pièces dans de l'eau légèrement ammoniacale. — Les objets de cuivre ne peuvent être séchés à l'air sans se recouvrir aussitôt d'une mince couche d'oxyde.

Décapage des objets en fer. — Les pièces en fer, en fonte ou en acier sont, après dégraissage, décapées par une immersion pendant une demi-heure dans de l'acide sulfurique à 2,5 0/0. Après rinçage et brossage à la brosse circulaire avec une bouillie de pierre ponce finement pulvérisée, suivi de nouveaux rinçages à l'eau, les objets sont plongés dans de l'acide *chlorhydrique* à 10 0/0. Les pièces en fer peuvent être

nickelées directement, mais il vaut mieux les recouvrir d'une fine couche de cuivre.

Mise au bain et composition des bains de nickel. — Les bains de nickel les plus employés sont à base de sulfate double de nickel et d'ammoniaque. On dissout à chaud 1 kilog. de sulfate double de nickel et d'ammoniaque dans 10 litres d'eau distillée, puis on filtre après refroidissement. La solution ainsi préparée a une réaction acide assez forte que l'on peut constater au moyen du papier bleu de tournesol qui vire au rouge. On neutralise ensuite exactement la solution, puis on la rend acide par addition de 1 à 2 millièmes d'acide citrique.

On peut aussi préparer un bon bain de nickelage en dissolvant 500 grammes de sulfate double de nickel et d'ammoniaque dans 10 litres d'eau et en neutralisant l'excès d'acidité par addition d'une solution de carbonate d'ammoniaque, ce que l'on reconnaît au moyen du papier au tournesol.

D'après M. Weston, de l'acide borique ajouté aux bains ordinaires de nickel prévient la formation de sous-sels sur les anodes. Le dépôt est fin et malléable, d'un blanc éclatant et le bain ne s'altère pas.

Voici les formules de M. Weston :

1° Sulfate de nickel...	3	parties.
Acide borique.....	1	partie.
Eau distillée.....	60	parties.
2° Chlorure de nickel..	5	parties.
Acide borique.....	2	»
Eau distillée.....	100	»

En règle générale, pour obtenir un bon nickelage les bains doivent être neutres ou faiblement acides pendant toute la durée de l'opération. Les bains franchement acides donnent un dépôt blanc et brillant, mais sans solidité ; les bains alca-

bains donnent un dépôt noir, quelle que soit la force du courant. Les bains doivent marquer 6 à 8° Baumé, car si la concentration n'est pas suffisante le dépôt est trop lent à se former; si, au contraire, elle est trop forte, il se forme sur les anodes des cristallisations qui empêchent le courant de passer. Les anodes doivent être en nickel pur et leur surface beaucoup plus grande que celles des cathodes, car le nickel est peu soluble dans le bain. On donnera, en outre, la préférence aux anodes coulées et non laminées, car les premières étant plus poreuses, sont plus facilement dissoutes. Les pièces à nickeler doivent être souvent agitées afin de rendre le bain uniforme, et comme le nickel a une tendance à se déposer sur les parties saillantes, il faut changer de temps à autre les positions relatives des anodes et des cathodes.

La température du bain doit être de 35 à 40° C. — Si l'on veut déposer du nickel sur de la fonte, du fer, de l'acier ou du cuivre en employant une anode de nickel, il faut commencer l'opération avec une force électromotrice de 5 volts pour terminer avec 1,5 à 2 volts. — Avec une anode insoluble, il faut toujours compter sur 2 à 4 volts. Quant à la densité du courant, elle doit être au début de 1 à 5 ampères par décimètre carré, puis être réduite de 0,15 à 0,30 ampère. Pour le nickelage du zinc, la force électromotrice doit être de 4 à 7 volts. La durée de l'opération pour obtenir une couche d'épaisseur moyenne varie entre 1 et 2 heures.

Finissage des pièces. — Les objets nickelés sont d'abord rincés à l'eau froide, puis lavés à l'eau chaude. Après égouttage, ils sont séchés dans de la sciure de bois ou dans une étuve. Ceci fait, on les nettoye d'abord avec de la bouillie de craie sur des brosses circulaires tournant à grande vitesse, puis sur des disques de feutre saupoudrée de rouge à polir ou

de craie. Enfin, on leur donne le brillant voulu sur des disques de laine.

COBALTISAGE

Le cobalt peut remplacer le nickel pour le revêtement de pièces en fer, fonte, cuivre, bronze, etc. Mais il est moins dur et ne peut être utilisé pour les ustensiles de cuisine, parce qu'il est facilement attaqué par le vinaigre et les substances acides.

Le cobaltisage est facile à exécuter et ne nécessite qu'un faible courant. On y emploie généralement le sulfate double de cobalt et de nickel. Quelques bains sont à base de chlorure de cobalt. Les anodes sont en cobalt et leur surface doit être le tiers de celle des cathodes.

La force électromotrice nécessaire est de 2 volts. Lorsqu'on place les pièces dans le bain, il est urgent de régler le courant de manière à obtenir un rapide dépôt sur toute la surface des objets, puis on diminue l'intensité du courant. Le bain doit être maintenu à la même densité et rester neutre pendant toute la durée de l'opération.

REVÊTEMENT D'ANTIMOINE

Les revêtements d'antimoine ne présentent que peu d'intérêt au point de vue industriel; aussi ne donnerons-nous ici qu'une formule de bain :

1° Eau distillée.....	24	parties.
Acide chlorhydrique pur.....	3	»
Acide tartrique.....	2	»
Tartrate de potasse et d'antimoine.	2	»

On emploie avec ce bain une anode d'antimoine. Le dépôt formé est dur, à grain serré, brillant et d'un gris d'ardoise.

ÉTAMAGE

On prépare le bain pour l'étamage en dissolvant 5 kilogrammes de pyrophosphate de soude dans 500 litres d'eau, dans laquelle on a fait préalablement dissoudre 500 grammes de protochlorure d'étain. — On peut obtenir un autre bain en précipitant par la soude ou la potasse caustique une solution de chlorure d'étain. Ce précipité est ensuite dissous dans une dissolution de cyanure de potassium et de potasse caustique. Dans les deux bains on emploie des anodes en étain.

CUVES A GALVANOPLASTIE

Dans les petites installations, on peut se servir de cuves en grès ou en fer émaillé, mais dans les usines importantes on emploie généralement des cuves en bois de pitchpin de 5 à 6 centimètres d'épaisseur, revêtues intérieurement de feuilles de plomb réunies par soudure autogène. Ces cuves en bois peuvent aussi être recouvertes de divers mélanges que les bains n'attaquent pas. Lorsqu'elles sont bien construites, il suffit de garnir les joints avec un des mélanges ci-dessous. Les principaux se composent :

Poix de Bourgogne..	150	parties.
Gutta-percha.....	25	»
Pierre ponce.....	75	»

Ou :

Résine.....	20	parties.
Gutta-percha.....	10	»
Huile de lin.....	5	»

Ou encore :

Goudron.....	1	partie.
Résine.....	1	»
Gutta-percha.....	3	parties.

Avec le mélange suivant, nous avons obtenu d'excellents enduits :

Brai	60 parties.
Gutta-percha.....	10 »

Le brai seul donne aussi de bons résultats.

Ces divers mastics doivent être préparés à chaud; on les applique également à chaud et par couches successives. Une large spatule chauffée sert à égaliser et à polir les couches.

DE LA PRODUCTION D'ÉLECTRICITÉ EN GALVANOPLASTIE.

L'électricité utilisée en galvanoplastie peut provenir du bain même, de piles, d'accumulateurs ou de dynamos. Lorsqu'on emploie le bain même, on a ce qu'on appelle une pile simple. Ce procédé ne sert guère que pour le cuivrage. Il n'est utilisable et économique que pour les petites installations. La manière de procéder est la suivante : La pièce à cuivrer est suspendue à un conducteur qui est relié à un zinc placé dans un vase poreux renfermant de l'acide sulfurique dilué et le dispositif ainsi préparé est mis dans la solution de sulfate de cuivre.

On a ainsi une véritable pile, le zinc forme le pôle négatif, la pièce à cuivrer le pôle positif et le circuit est complété par le liquide et le conducteur. Le courant se dirige du négatif au positif dans l'intérieur de la pile, c'est-à-dire à travers le liquide, et le cuivre se dépose sur la pièce qui est le positif. — Les piles ne peuvent être employées que dans les petites installations. Les piles thermo-électriques nous paraissent en ce cas préférables. Quant aux accumulateurs, ils sont à recommander dans toute installation où l'on dispose à certains moments de force qui peut se servir à leur chargement. Dans les usines importantes on n'emploie que des dynamos.

Comme la force électromotrice nécessaire pour décomposer

la plupart des bains ne dépasse pas quelques volts, on utilise les machines donnant des courants de haute intensité, mais avec une force électromotrice faible.

On donne la préférence aux dynamos excitées en dérivation, dans lesquelles on n'a pas à craindre les renversements des pôles. En effet, les bains électrolytiques jouent le rôle d'accumulateur, il s'y emmagasine une force contre électromotrice. Or, si cette dernière devient supérieure à celle de la machine, les pôles peuvent se trouver renversés. Avec les dynamos excitées en série on emploie un *coupe-circuit* destiné à rompre automatiquement le circuit lorsque la force électromotrice devient inférieure à celle qui est exigée par les bains.

GROUPEMENT DES BAINS

Les bains peuvent être groupés en série, en quantité ou en combinaison mixte. Dans le groupement en série (voir fig. 54) l'intensité est la même dans tous les bains. La tension est égale à la somme des tensions nécessaires à chaque bain, plus celle qui est absorbée par le conducteur. Le groupement en série n'est applicable que lorsqu'on travaille avec des bains ayant la même composition et des électrodes de mêmes dimensions.

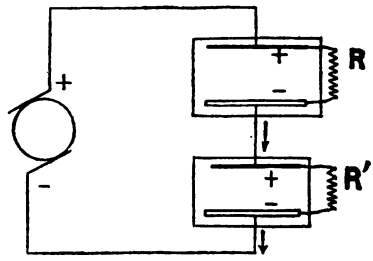


Fig. 54. — Bains en série.

Lorsque dans un bain la surface d'une cathode à couvrir est moins grande que dans l'autre, on place en dérivation sur ce bain un régulateur dans lequel on fait passer une partie du courant en déterminant la résistance en conséquence.

Le groupement en série est surtout utilisé en électro-métallurgie.

En galvanoplastie, on groupe généralement les bains en quantité (voir fig. 55). En ce cas, l'intensité dans chaque bain dépend de la surface des électrodes. Chacun d'eux est ainsi indépendant des autres. L'intensité du courant total est représenté par la somme des intensités qui traversent chaque bain, et la tension aux bornes de chaque bain est représentée par celle de la machine, moins celle qui est absorbée par le conducteur. — Si les bains n'ont pas la même résistance, on peut insérer en R et R' des régulateurs dont on règle la résistance.

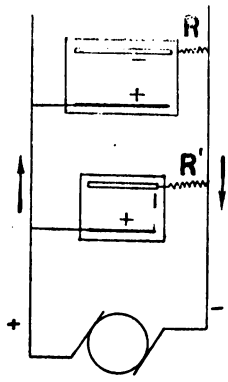


Fig. 55. — Bains en dérivation.

La figure 56 montre deux séries de trois bains groupées en quantité. L'intensité du courant total est égal à la somme de celles qui traversent chaque série et la tension de chaque

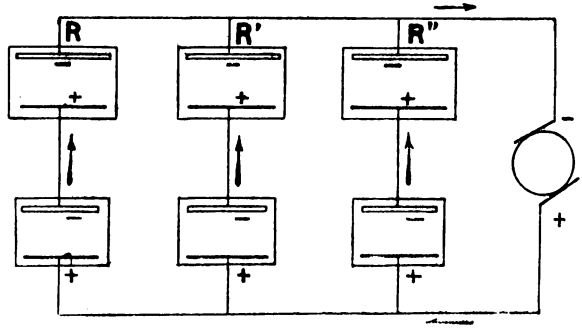


Fig. 56. — Bains en combinaison mixte.

série est représentée par celle de la machine, moins celle qui est absorbée par le conducteur. On dispose des régulateurs en R, R' et R".

CHAPITRE XI

FABRICATION DE L'ALUMINIUM

Les recherches de Henri Sainte-Claire Deville sur la préparation de l'aluminium par décomposition par la pile, furent le point de départ de la fabrication actuelle de l'aluminium. Les premiers essais de ce savant portèrent sur l'électrolyse d'un mélange fondu de chlorure d'aluminium anhydre et de chlorure de sodium, puis sur de l'alumine ($Al^2 O^3$) additionnée de fluorure de sodium (Na Fl), et de fluorure de potassium (K Fl). Il prévit la réduction par le courant électrique de la cryolithe ou fluorure d'aluminium et de sodium, mais il ne fit aucun essai à ce sujet.

La cryolithe est un minéral blanc ayant beaucoup de ressemblance avec l'albâtre et l'alun. Ce minéral répond à la formule $Al^s Fl^6$ 6 Na Fl, renferme 54, 3 0/0 de fluor, 32,85 0/0 de sodium et 12,85 0/0 d'aluminium. On le rencontre en grande pureté à Evigtok, dans le Groenland et à Miask, dans l'Oural. Il fond au rouge. Avant d'être employé sur une grande échelle, comme on verra plus loin à la préparation de l'aluminium, on l'utilisait pour la confection de verres opalescents et pour la fabrication de l'aluminate de soude et de la soude caustique.

Le premier brevet à citer concernant la préparation industrielle de l'aluminium date de 1883 et est dû à M. Lontin. Cet ingénieur revendiquait alors l'électrolyse d'un bain de fluorure d'aluminium et de fluorure alcalin. Plus tard, en 1886, il ajouta au bain du chlorure de sodium pour le rendre plus fluide. C'est un procédé analogue qui fut exploité pendant plusieurs années par MM. Bernard frères, dans leurs usines à Saint-Michel-de-Maurienne.

En 1885, MM. E.-H. et A.-H. Cowles, de Cleveland (Ohio) prirent des brevets pour la fabrication des alliages d'aluminium, en traitant par un courant électrique l'alumine en fusion, en présence du métal à allier à l'aluminium.

Peu après, Kleiner, de Zurich, essaya d'électrolyser de la cryolithe fondue à l'arc électrique.

En 1886, Héroult électrolyse du fluorure double d'aluminium et de sodium qu'il alimente avec de l'alumine. Vers la même époque, Hall, en Amérique, emploie également comme électrolyte du fluorure d'aluminium, additionné de fluorures alcalins et alcalino-terreux.

Tels sont les principaux procédés qui furent appliqués industriellement à l'électrolyse des sels d'aluminium fondus, procédés qui tous ont une grande ressemblance entre eux. Somme toute, la préparation actuelle de l'aluminium est entièrement basée sur la décomposition du fluorure d'aluminium sous l'action du courant électrique. Il faut toutefois en excepter l'invention de MM. Cowles, qui n'a cependant pu être appliquée industriellement qu'à la préparation d'alliages d'aluminium et non pas de l'aluminium pur.

Nous passerons successivement en revue le procédé Cowles, tel qu'il a été exploité à l'usine de Milton, en Angleterre, ensuite celui utilisé à l'usine de MM. Bernard frères, à Saint-Michel-de-Maurienne (Savoie), puis celui de Hall, employé actuellement dans cette dernière usine, ainsi qu'à Pittsburgh et à Niagara-Falls, en Amérique, par la « Pittsburgh Reduction Company », enfin celui de Héroult, qui sert aux usines de La Praz (Savoie), de Neuhausen (Suisse) et de Foyers (Ecosse). En passant, nous nous occuperons de diverses questions concernant l'industrie de l'aluminium et nous indiquerons encore sommairement quelques autres essais et procédés relatifs à la préparation de ce métal.

PROCÉDÉ COWLES POUR LA PRÉPARATION DU BRONZE D'ALUMINIUM, DU FERRO-ALUMINIUM ET AUTRES ALLIAGES

La première usine d'essais de MM. A.-H. et E.-H. Cowles fut établie à Cleveland (Ohio) et les premiers essais, qui datent de 1886, y furent faits d'abord avec une dynamo de 25 chevaux, puis avec deux dynamos de la même force. Comme en employant une force correspondante, et quel que fut le poids de la masse traitée, l'opération se terminait à peu près en même temps, on en conclut qu'on aurait plus d'avantages en opérant avec deux dynamos puissantes, ce qui permettrait d'augmenter la quantité de matière à traiter.

En 1886, la Compagnie Cowles installa donc à Lockport, dans l'Etat de New-York, une usine beaucoup plus importante. Cette usine possédait une chute d'eau de 2,000 chevaux, qui fournissait la force nécessaire pour faire marcher deux turbines de $2^{m}45$ de diamètre, de 500 chevaux chacune. Les premières machines électriques employées étaient du système Brush, de 125 chevaux. Ces dynamos qui pesaient 3,170 kilogrammes, faisaient 900 révolutions à la minute et fournissaient un courant de 1,600 ampères et une force électromotrice de 45 à 50 volts. Ayant constaté qu'avec ces machines le rendement avait subi une augmentation sensible, la Compagnie Cowles fit l'acquisition de dynamos beaucoup plus fortes, qui fournissaient de 3,000 à 3,200 ampères avec une force électromotrice de 70 à 80 volts. La force nécessaire pour ces dynamos qui faisaient 430 révolutions à la minute était de 500 chevaux. Ces machines avaient les dimensions suivantes :

Longueur.....	$4^{m}26$
Hauteur.....	$1^{m}60$
Largeur.....	$1^{m}73$
Diamètre de l'induit..	$1^{m}07$

Le poids total de la dynamo était de 10,000 kilogrammes, celui du cuivre y employé de 2,839 kilogrammes.

L'usine Milton, près de Stoke-on-Trent, en Angleterre, fut la première en Europe qui exploita les procédés Cowles. Cette usine disposait d'une machine à vapeur de 650 chevaux faisant 72 révolutions à la minute et actionnant une machine dynamo, modèle Swinburne et Crompton, construite par Crompton, de Chelmsford (Essex). Cette dynamo faisait 360 révolutions à la minute et donnait un courant de 5,000 à 6,000 ampères avec une force électromotrice de 50 à 60 volts.

Voici quelques détails et remarques sur la marche de fabrication suivie dans cette usine, sur les fours qu'on y employait, sur les changements que ceux-ci ont dû y subir, etc., etc.

Les fours électriques. — La salle des fours de l'usine était divisée en deux ateliers contenant chacun 6 fours. Une

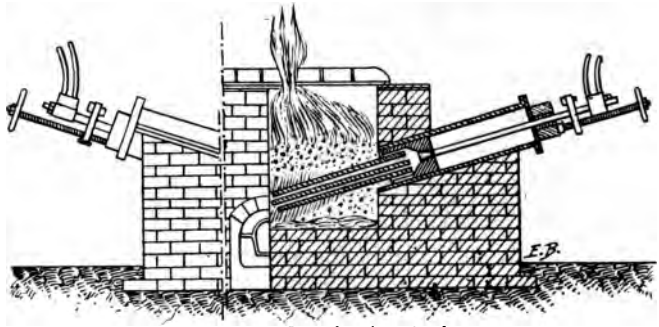


Fig. 57. — Four électrique Cowles.

de ces séries servait à la préparation des bronzes d'aluminium et autres alliages de cuivre, l'autre au ferro-aluminium et autres alliages. Les 6 fours d'une série étaient placés sur une ligne, l'un à côté de l'autre et au niveau du sol. Le courant était conduit aux fours par deux bancs en cuivre forgé placés à une grande hauteur au-dessus du sol et sur lesquels circu-

lait un contact roulant. A ce contact étaient attachés cinq câbles en cuivre, qui à leur autre extrémité se trouvaient liés à une pièce de bronze s'adaptant à frottement sur la partie cône d'une tige en cuivre fixée à la tête de chacune des électrodes. Les fours consistaient simplement en cuves rectangulaires construites en briques réfractaires et recouvertes par des couvercles mobiles en fer, revêtus de briques réfractaires et percés de trous pour l'échappement des gaz. Chaque couvercle pouvait être facilement mis en place à l'aide d'un petit treuil roulant desservant tous les fours. A chaque petite extrémité de ces cuves était aménagée une petite voûte laissant passer un manchon en fer destiné au passage d'une électrode et permettant de la déplacer longitudinalement. Ces fours mesuraient 1m69 de longueur, 0m51 de largeur et 0m66 de hauteur. Chaque électrode était composée de 9 cylindres de charbon de cornue aggloméré de 0,075 de diamètre et de 0m85 de longueur. Ces crayons de charbon étaient fixés à une masse de cuivre ou de fer munie d'une longue tige de cuivre. Cette tige portait à son autre extrémité un écrou dans lequel s'engageait une vis qu'on manœuvrait au moyen d'une roue à main, ce qui permettait d'avancer et de reculer à volonté les électrodes, et, par conséquent, de maintenir facilement égale la résistance durant l'opération.

Chargement des fours. — Le chargement des fours se faisait comme suit : sur le fond du four on étendait une couche fortement tassée d'environ 20 centimètres d'épaisseur de charbon de bois pulvérisé et préalablement trempé dans un lait de chaux, puis desséché. Ce chaulage du charbon avait pour but de le rendre moins conducteur, car, comme nous aurons occasion d'en parler dans la suite, le charbon ordinaire soumis pendant un certain temps à une forte chaleur se graphite et augmente de conductibilité. Or, le charbon chaulé,

même transformé en graphite, reste peu conducteur. — Sur cette première brasque on plaçait ensuite, et bien au centre du massif de maçonnerie, un gabarit en tôle. Ce gabarit qui ressemblait aux quatre côtés d'une caisse ayant exactement les dimensions à donner à la cuve, était muni sur deux côtés de deux larges échancrures destinées au passage des électrodes. Lorsque ces dernières étaient mises en place, on tassait entre la tôle et la paroi de briques, une couche de charbon de bois chaulé. Ceci fait, l'on approchait les électrodes à 0^m05 ou 0^m06 l'une de l'autre et on mettait dans l'espace vide entre leurs extrémités des fragments de crayons électriques. Après cela, on recouvrait de charbon chaulé en poussière les extrémités encastrées des électrodes. Enfin, l'on chargeait dans l'espace laissé libre dans la cuve, la matière à réduire, jusqu'à une hauteur de 0^m20 à 0^m25.

Lorsqu'il s'agissait de produire du bronze d'aluminium, la charge se composait d'habitude de vingt-cinq parties de corindon incolore (alumine cristallisée naturelle) en petits fragments de 5 à 6 millimètres, de douze parties de charbon de bois en petits fragments et en poussière, et de cinquante parties de cuivre en grenaille. — Pour préparer du ferro-aluminium, on remplaçait le corindon par de la bauxite et la grenaille de cuivre par des rognures de fer.

Quand le four est chargé, on retire délicatement le gabarit. Puis on met une certaine quantité de charbon de bois en poussière aux deux extrémités du four et du charbon de bois en fragments au-dessus de la charge, de manière à permettre aux gaz, qui se produisent pendant la réaction, de s'échapper librement. Enfin, on mettait le couvercle en place et on le lutait sur les bords avec de la terre réfractaire.

Mise en marche. — Pour la mise en marche, on procède de la manière suivante : on amène les câbles en face du four

en faisant circuler le chariot auquel ils sont attachés, puis on les fixe sur les tiges des électrodes. Ensuite on envoie dans le four le courant, qui agit immédiatement, car la vapeur d'eau et la fumée ne tardent pas de s'échapper du four. La personne chargée du four surveille attentivement l'aiguille d'un ampèremètre situé dans la salle et dont le cadran, pour être bien en vue, est de grande dimension. Les chiffres portés sur ce cadran sont suffisamment apparents pour être vus de loin ; mais il suffit, avec de l'habitude, de voir la position de l'aiguille pour se rendre compte de la marche du courant. Au début l'aiguille est fortement agitée, mais la régularité s'établit rapidement. Pour se guider, l'ouvrier en charge n'a qu'à observer l'ampèremètre et la sortie du gaz et des flammes. Lorsque le chiffre des ampères est trop élevé, l'ouvrier écarte les électrodes ; quand il est trop faible, il diminue la résistance en approchant les électrodes jusqu'à ce que le nombre voulu d'ampères soit atteint. Comme on l'a vu plus haut, les électrodes sont très rapprochées l'une de l'autre, car la résistance à vaincre est très grande ; mais après quelque temps de marche, quand la matière la plus rapprochée des électrodes est chaude et semi-liquide, cette résistance diminue. Il faut alors écarter les électrodes l'une de l'autre, afin d'augmenter la longueur de charge que le courant doit traverser. Toutes ces variations sont nécessairement indiquées par l'ampèremètre. En manœuvrant ainsi les électrodes, on maintient une résistance égale jusqu'à ce que toute la masse ait été soumise au courant. La surveillance de ces fours est, en somme, très facile. Un ouvrier un peu exercé ne laissera varier l'ampèremètre que pendant les dix ou quinze minutes nécessaires à l'échauffement. Pendant cette période, il s'échappe peu de gaz, mais avec la température, ils augmentent rapidement en volume, puis s'enflamment au sortir du four.

La durée d'une chauffe varie ordinairement entre une heure et demie et deux heures. Lorsque le dégagement de gaz a été rapide et considérable, on arrête même le courant après une heure un quart ou une heure et demie ; quand, par contre, le dégagement gazeux a été lent et peu considérable, on prolonge l'opération d'une demi-heure.

L'opération terminée et le courant arrêté, on détache les câbles des extrémités des électrodes et on les conduit à l'aide du contact rouleur vers le second four à mettre en marche.

Lorsque le four est suffisamment refroidi, on enlève le couvercle et l'on sort le charbon qui recouvre la scorie et le métal. La scorie qui renferme toujours une certaine quantité de globules de cuivre et de bronze d'aluminium, fera partie de la charge suivante ; quant au métal, il est mis à part et pesé. Sa teneur en aluminium est évaluée d'après sa cassure. Cette évaluation est facile à faire et donne des résultats passablement exacts.

Rendement et alliages obtenus. — Le rendement des fours en marche pour la préparation du bronze d'aluminium est plus élevé que celui pour la préparation du ferro-aluminium. Dans le premier cas on est parvenu à produire 22 grammes d'aluminium par cheval-heure, tandis que dans le second cas et pour la même force, on n'a pas dépassé 16 grammes. A l'usine Milton, on fabriquait du bronze d'aluminium dont la teneur en aluminium variait de 18 à 30 0/0, et du bronze de silicium à 6 et 7 0/0 de silicium. — Pour préparer ce dernier alliage, on remplaçait dans la charge du four le corindon par du sable blanc ou du quartz. — On produisait aussi du ferro-aluminium contenant de 5 à 20 0/0 du dernier métal.

On ramenait les bronzes et les ferro-aluminiums aux *titres voulus* par des refontes exécutées au creuset, en y

ajoutant, suivant le cas, soit du cuivre ou du fer, soit du bronze ou du ferro-aluminium plus riche en aluminium.

Ajoutons, pour terminer, qu'en traitant dans les fours de l'usine Milton du corindon et du charbon, sans addition de cuivre, on a obtenu du carbure d'aluminium jaune brillant et de l'aluminium. Dans ces fours on a aussi réduit des oxydes de silicium, de bore, de titane, de chrome et de manganèse, et préparé divers alliages de ces métaux.

Remarques sur le procédé Cowles. — D'après Hampes, la réduction de l'alumine par le carbure, même à la haute température produite par le courant électrique, est impossible. D'après lui, ce dernier a d'abord un effet électro-thermique en fondant l'alumine, puis une action électrolytique en décomposant la masse fondue. Cependant, à ce qu'il paraît, les résultats sont presque semblables, que le courant produit soit continu ou alternatif. Il est donc difficile d'attribuer la réduction de l'alumine à l'électrolyse. La production de l'aluminium est donc plutôt due à la dissociation de l'alumine, ou, mieux encore, à la réduction de ce composé par le carbone sous l'action de la chaleur développée par le courant électrique et concentrée dans un petit espace. Le carbone en excès empêche aussi l'oxygène de se porter sur l'aluminium, qui serait facilement oxydé. Il faut remarquer d'ailleurs que ce procédé n'a donné de bons résultats que lorsqu'on employait un excès de charbon. Vu l'effet presque similaire des courants continus et alternatifs, vu aussi les objections faites ci-dessus, nous considérons jusqu'à plus ample information, le procédé Cowles comme une méthode électro-thermique. Nous ne l'avons du reste décrit ici que pour mieux faire ressortir le développement de l'industrie de l'aluminium. Sa place réelle serait au chapitre relatif aux applications thermiques du courant électrique.

PROCÉDÉ HÉROULT

Ce procédé est exploité par « la Société anonyme pour l'industrie de l'aluminium » dans ses usines de Neuhausen, près de Schaffhouse (Suisse), par « la British aluminium Company », dans ses usines de Foyers, en Ecosse, et par « la Société Electro-métallurgique Française » qui possède des usines à La Praz, en Savoie, pour la fabrication de l'aluminium, à Froges, en Isère, pour la fonte du métal, la préparation des alliages et la confection des électrodes, et à Gardanne (Bouches-du-Rhône), pour la préparation de l'alumine pure, par le procédé Bayer.

Il doit aussi être créé à Sarpfos, en Norwège, une usine qui disposera de 10.000 chevaux de force.

Le brevet, pris en France par M. P.-L.-T. Héroult, en avril 1886, sous le n° 175,711, peut se résumer en quelques mots. L'inventeur y revendique pour la préparation de l'aluminium la décomposition de l'alumine en dissolution dans un bain de cryolithe en fusion, par un courant aboutissant au bain, d'une part au moyen d'une électrode en contact avec la cuve électrolytique en charbon aggloméré qui le renferme, et d'autre part, au moyen d'une autre électrode également en charbon aggloméré et qui plonge dans l'électrolyte. Cette disposition, d'après l'inventeur, permet d'opérer la décomposition de l'alumine en employant un courant de faible tension. Comme l'oxygène se rend à l'anode et brûle avec elle, l'aluminium réduit se dépose sur les parois de la cuve qui constitue la cathode et coule sur le fond de cette dernière. L'électrode positive, c'est-à-dire l'anode, est à remplacer après combustion, mais cette dernière empêche la polarisation et assure par cela même l'action du courant électrique. Le charbon de l'anode en se consumant dégage une quantité de chaleur qui n'a donc pas besoin d'être fournie par le courant.

Pour trois équivalents de charbon brûlé, on obtient deux équivalents d'aluminium.

D'après M. Héroult, le bain reste constant et il suffit, pour rendre continue la production du métal, d'ajouter au fur et à mesure de l'alumine pour remplacer celle qui a été décomposée. Il faut toutefois ajouter ici, que de temps à autre on est forcé d'additionner le bain de cryolithe pour remplacer celle qui a été volatilisée sous l'action du courant et décomposée en aluminium qui se dépose, en sodium, qui brûle à la surface du bain et s'incruste dans les parois en charbon de cornue de la cuve, et enfin en fluor qui se dégage.

D'après un certificat d'addition, pris par M. Héroult le 15 avril 1887, pour la fabrication du bronze d'aluminium, la marche à suivre consiste à électrolyser l'alumine fondue en présence de cuivre, l'aluminium produit se portant sur le cuivre et formant avec lui un alliage. On obtient d'une façon analogue les alliages de fer et d'aluminium en remplaçant le cuivre par du fer. Quant à l'alliage aluminium-silicium, M. Héroult le prépare en prenant du silicate d'alumine.

Dans son brevet du 27 avril 1886, M. Héroult plaçait sa cuve électrolytique dans un four et y obtenait la fusion du bain au moyen de combustible. Puis dans son addition du 15 avril 1887, il dit que le courant électrique produit assez de chaleur pour maintenir l'électrolyte en fusion.

D'après l'exposé de l'inventeur, le travail demandé au courant est donc double :

1° Maintenir en fusion le bain de fluorure double d'aluminium et de sodium additionné d'alumine;

2° Réduire l'alumine en aluminium qui se porte au négatif et en oxygène qui brûle le charbon du pôle positif.

Nous attribuons, comme on verra plus loin, la production de l'aluminium à la réduction par le courant du fluorure d'alu-

minium de la cryolithe, car le fluorure d'aluminium donne au négatif de l'aluminium et au positif du fluorure qui transforme l'alumine en suspension dans le bain en fluorure d'aluminium, qui est ensuite également décomposé.

En 1889, la Société Electro-métallurgique française prit un brevet d'invention (brevet français, n° 197,643, du 20 avril 1889) pour un procédé permettant de maintenir à l'état ouvert, un bain liquéfiable au feu et soumis à l'électrolyse, ainsi que pour répartir les fondants à ajouter et non encore fondus aux masses déjà fondues du bain électrolytique et pour les appareils employés à cet effet.

Ce procédé est dû à M. Kiliani, mais comme il a été employé concurremment avec celui de M. Héroult dans les usines de la *Société industrielle pour l'aluminium* et dans celles de la *Société électro-métallurgique française*, nous décrirons les deux procédés conjointement. Nous donnons d'ailleurs le texte de ce brevet qui a été exploité pendant un certain temps et qui présente des faits intéressants.

EXTRAIT DU BREVET KILIANI.

« Lorsque dans l'électrolyse des corps liquéfiables au feu, l'électrolyte est chauffé uniquement par le courant, la zone chauffée est circonscrite à l'espace compris entre les électrodes, pourvu toutefois qu'on n'établisse pas le courant assez fort pour amener la masse entre les électrodes à une température bien au-dessus de son point de fusion et que la chaleur ne se transmette pas non plus à un milieu ambiant plus étendu. Mais un tel surchauffage exerce une action contraire à la séparation des éléments, attendu que ceux ci, dans les électrolytes liquéfiables au feu, se redissolvent d'autant plus facilement que la température est plus élevée. Dans l'intérêt d'un travail économique, la température de l'électrolyte doit donc être maintenue aussi basse que possible. Si donc on ne donne au courant que la force nécessaire pour que la masse ne reste que juste fondue et qu'elle soit bonne conductrice, il se forme

avec les électrodes employées jusqu'ici (qui avaient simplement un mouvement minimum dans le sens vertical, uniquement un mouvement tendant à rapprocher l'une vers l'autre les électrodes de charbon consumées jusqu'à un écartement constant des pôles) à la surface supérieure du bain une croûte solide qui rend impossible l'addition continue de nouvelles masses, le mélange avec le fondant de même que le réglage de l'écartement des électrodes et aussi surtout un travail régulier continu.

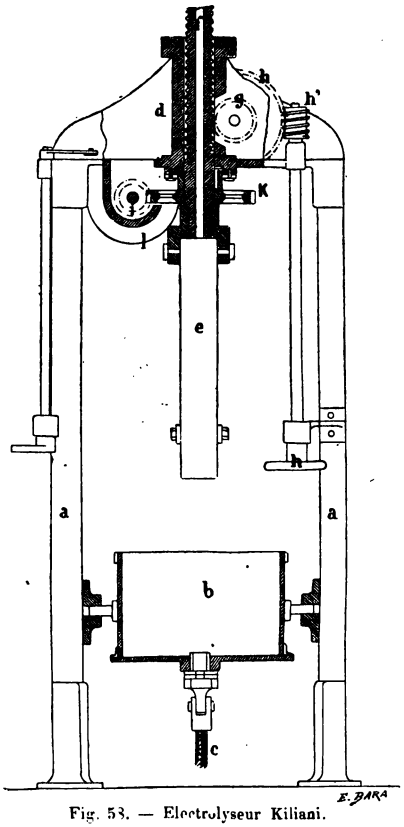


Fig. 53. — Electrolyseur Kiliani.

« Mais si l'on fait en sorte que l'une des électrodes ou toutes les deux se meuvent d'une façon continue, les électrodes étant spécialement suspendues pour tourner concentriquement ou excentriquement, la croûte se trouvera successivement et toujours replongée dans la masse fondue. Il reste donc d'une part à la partie supérieure de la masse à électrolyser une ouverture pour ajouter une nouvelle masse qui est bien mélangée dans la masse fondue, et d'autre part, on peut facilement ramener à sa limite primitive l'écartement réciproque des électrodes modifiées par suite de leur combustion. Un simple mouvement rotatoire concentrique peut même souvent suffire pour obtenir un résultat satisfaisant ; toutefois, il

faudrait donner dans ce cas à l'électrode plongeante une section transversale à parties saillantes et surtout une forme angulaire et irrégulière. Si au contraire la section transversale de l'électrode plongeante est tout à fait ou approximativement concentrique, il faudra disposer excentriquement le mouvement des électrodes, ce que l'on pourra faire le plus simplement en plaçant l'électrode excentriquement par rapport à l'axe de rotation; par contre on pourrait aussi le faire à l'aide d'un mécanisme excentrique spécial quelconque.

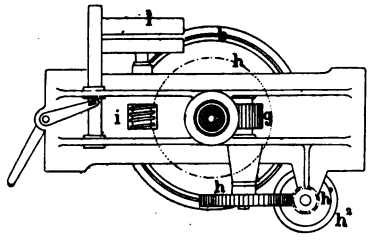


Fig. 59. — Plan de l'électrolyseur Kiliani.

« Les figures 58, 59, 60 représentent à titre d'exemple la simple disposition concentrique de l'axe de l'électrode avec une électrode anguleuse établie concentriquement.

« La figure 58 représente une vue en élévation et en partie en coupe de l'appareil électrolyseur.

« La figure 59 est un plan du même.

« La figure 60 représente une coupe horizontale au-dessus du récipient *b*.

« Les colonnes *a* portent le récipient *b* pour la masse liquéfiable au feu, destinée à être électrolysée; on fait arriver dans ce dernier (par le bas) par le conduit *c* le courant négatif.

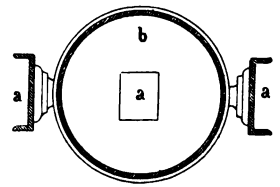


Fig. 60. — Coupe de l'électrolyseur Kiliani.

« Le recouvrement *d* des deux colonnes renferme le dispositif pour maintenir et faire mouvoir l'électrode positive *e*. Dans le sommet *d* se trouve la tige *f* des électrodes qui présente en section transversale-verticale la forme d'une crémaillère pour engrener avec le pignon *g* qui est actionné par les engrenages à vis *h* et h^1 à l'aide de la manivelle h^2. Les dents et les interstices des dents de la tige *f* sont en forme d'anneaux et de rainures sur tout son pour-

tour, de telle sorte que l'on puisse agir à l'aide du pignon g sur la tige, quelle que soit sa position pendant qu'elle tourne, comme sur une crémaillère. Sur la tige f est calé un engrenage à vis k, de façon que la tige puisse se déplacer dans le sens de la perforation de ce dernier. Avec l'engrenage à vis k s'engrène la vis sans fin i placée sur l'axe de la roue de commande l. On fait arriver très facilement le courant positif à l'aide de balais dans la perforation de la tige de l'électrode.

« L'électrode plongeante est donc animée d'un mouvement rotatoire constant dû à l'arbre de l'engrenage à vis pendant qu'on peut à l'aide de la manivelle h^2 l'élever ou l'abaisser.

« L'appareil ci-dessus est assurément un des plus simples pour mettre en pratique le procédé décrit, en ce que si le récipient h contenant la masse liquéfiable peut tourner ou également se déplacer en hauteur, le principe en lui-même et dans ses effets ne diffère pas de celui décrit; ce qui est aussi le cas lorsque les deux électrodes, par conséquent la tige f et le récipient b, se meuvent comme on le voit sur le dessin.

« En résumé, la Société Electro-métallurgique française revendique :

« 1° Dans l'électrolyse de corps liquéfiables au feu le maintien continuel à l'état découvert de la surface supérieure de l'électrolyte, en faisant mouvoir les électrodes;

« 2° Dans l'électrolyse des corps liquéfiables au feu, la répartition et le mélange réguliers des fondants ajoutés, non encore fondus, d'une façon continue et non intermittente, avec les masses déjà fondues du bain électrolytique, en faisant mouvoir les électrodes;

« 3° Dans l'électrolyse de corps liquéfiables au feu, l'emploi d'électrodes mobiles (que l'une seule des électrodes se meuve ou que toutes deux se meuvent à la fois);

4° Un appareil d'après la revendication (3) dans lequel l'une des électrodes (éventuellement aussi chacune des deux électrodes) peut tourner concentriquement ou excentriquement et se déplacer en hauteur. »

USINES QUI EXPLOITENT LE PROCÉDÉ HÉROULT

Le procédé Héroult est exploité en France par la *Société Electro-Métallurgique* dans son usine de La Praz, en Savoie, usine qui comporte comme matériel électrique pour l'électrolyse :

3 machines de 250 chevaux.
2 » » 800 »
2 » » 400 »

Pour l'éclairage et le transport de force, elle utilise :

1 machine de 120 chevaux.
1 » de 50 chevaux, et plusieurs moteurs de 1 à 10 chevaux.

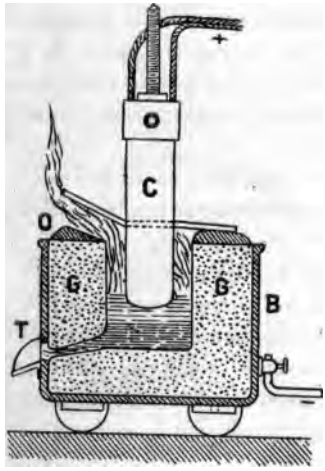


Fig. 61. — Four électrique Héroult.

Les cuves électrolytiques utilisées dans les diverses usines qui exploitent le procédé Héroult sont circulaires ou rectangulaires. Elles sont en plaques de fonte assemblées ou en briques réfractaires avec revêtement intérieur de plaques épaisses en charbon de cornue, jointes avec un mélange de charbon de cornue en poudre et de goudron. La cathode proprement dite est constituée par un solide bloc de charbon de cornue qui occupe le fond de la cuve. Cette manière de construire les cuves est plus simple, et partant plus économique, que celles décrites plus loin aux

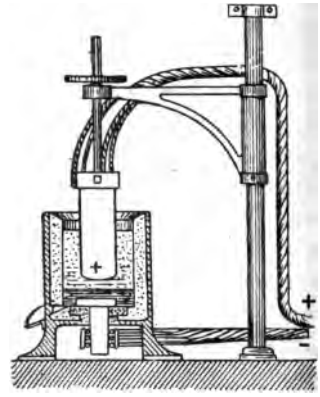
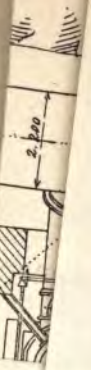


Fig. 62. — Four électrique Héroult.

THE NEW YORK PUBLIC LIBRARY
ASTOR, LENOX AND TILDEN FOUNDATIONS.

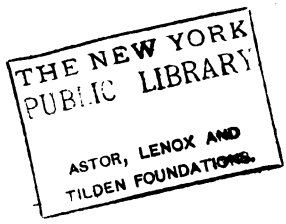
THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY

ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS.



THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY
ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS.

THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY
ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS.


THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY
ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS.

procédés Bernard et Hall. Les anodes en charbon de cornue agglomeré sont munies à une de leurs extrémités d'une pièce en fer munie de deux trous qui servent à les fixer au moyen de clavettes au porte-anodes.

La même Société possède à Froges, dans l'Isère, une usine moins importante et qui a été installée avant celle de La Praz. Là, on s'occupe surtout des alliages et de la fonte du métal. Son matériel électrique sert à la préparation du corindon Werlein et du carbure de calcium.

Une autre usine appartenant à cette Société se trouve à Gardanne. On y fabrique l'alumine pure par le procédé Bayer. La Société peut ainsi se passer de l'alumine pure allemande qui paie des droits d'entrée excessifs. Cette usine est la seule en France qui prépare de l'alumine pure; elle dispose de 150 chevaux de force et d'un chiffre total de chaudières s'élevant à 500 chevaux.

L'usine de Neuhausen (Suisse) où l'on exploite également le procédé Héroult, travaille actuellement avec 4.000 chevaux. Cette usine prépare aussi du magnésium, du sodium et du carbure de calcium. Pendant trois années on n'y a fabriqué que des alliages d'aluminium, de cuivre et de fer, avant de faire de l'aluminium pur.

Les planches I et II représentent une coupe et un plan de l'usine. L'eau a une chute moyenne de 20 mètres de hauteur et est amenée par deux larges conduites à une grande canalisation qui la répartit aux turbines. Le matériel de l'usine a été établi en plusieurs fois. La première installation comprenait une turbine de 300 chevaux, faisant 250 tours à la minute (1500 litres d'eau par seconde), mise en marche en 1888; elle est la troisième dans la rangée. La seconde installation se composait de deux turbines de 600 chevaux, faisant 150 tours à la minute (3000 litres d'eau à la seconde), qui furent mises

en marche en 1891. La plus importante date de 1893 et comprend cinq turbines de 610 chevaux, faisant 150 tours à la

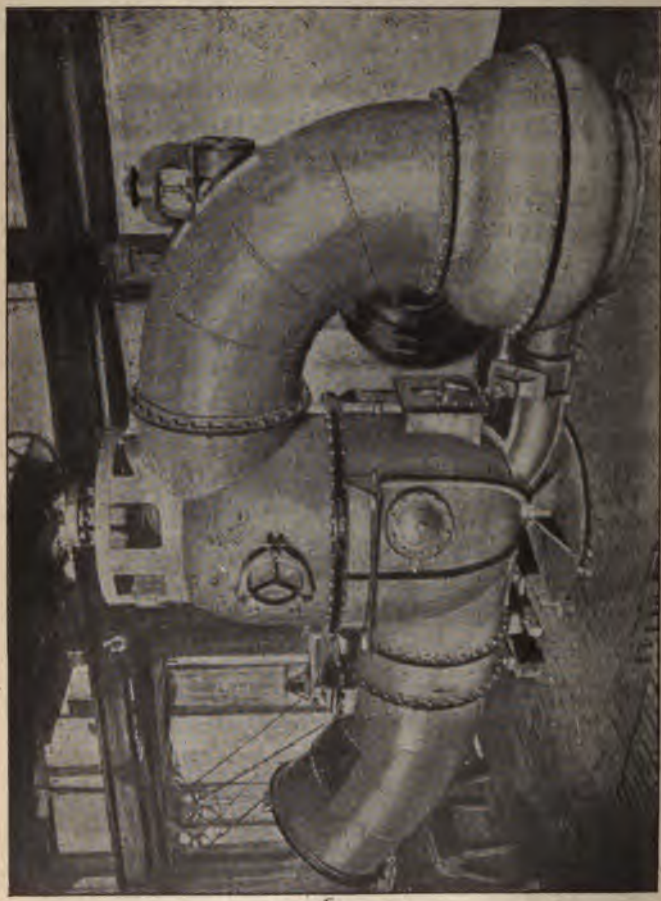


Fig. 61. — Turbine de 610 chevaux.

minute (3050 litres d'eau par seconde). Ces turbines sont actionnées par un courant d'eau venant du haut, l'arbre étant

vertical (système Jonval) ; elles sortent des ateliers de Escher Wyss et Cie, de Winterthur.

Les dynamos sont placées sur le plancher au-dessus des

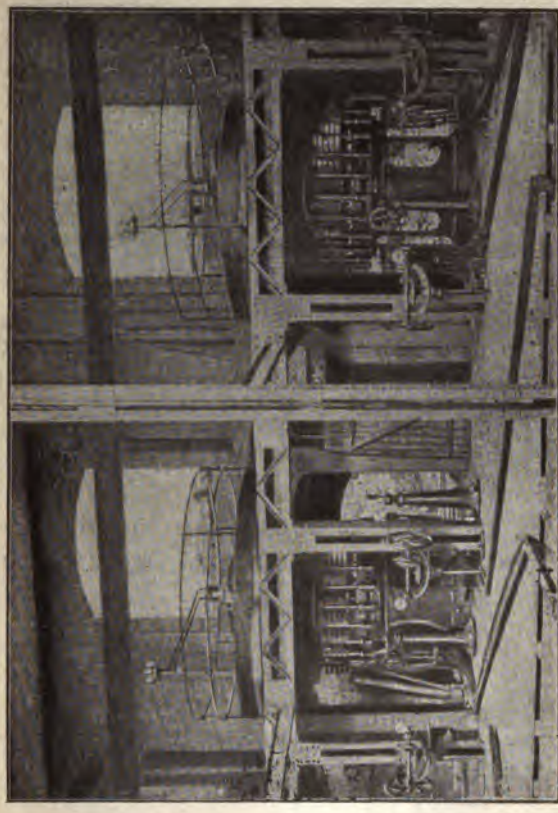


Fig. 64. — Coin de la salle des dynamos de l'usine de Neuhausen.

turbines. Les balais sont accessibles de ce plancher, tandis que le champ se trouve sur le plancher au-dessus. L'installation mécanique traverse trois planchers.

Nous avons décrit au chapitre traitant des dynamos utilisées en électro-chimie, les générateurs employés par la *Alu-*

minium Industrie Aktien Gesellschaft. Ces dynamos sortent des ateliers d'Oerlikon. Chaque générateur donne un courant de 7500 ampères sous 55 volts et sert au fonctionnement de six cuves. La production journalière de l'usine de Neuhausen est de 2.500 kilos environ. La Société a un cours d'érection à Rheinfelden (Suisse) et une autre usine qui disposera de 10.000 chevaux de force dont une partie sera louée à d'autres industries. La Société a également acquis un droit de prise d'eau en Autriche.

La *British Aluminium Company* qui s'est montée au capital de 7.500.000 francs, a installé son usine à Foyers, en Ecosse, où elle dispose d'une importante chute d'eau. Elle a acquis des mines de beauxite à Clenravel (Irlande) et a établi à Larne (Irlande). une usine pour la fabrication de l'aluminium ainsi qu'une usine à Greenock (Ecosse), pour la préparation des électrodes en charbon de cornue.

Quant à la fonderie et aux ateliers de laminage, ils sont à Milton, dans le Staffordshire.

Le matériel électrique de la *British Aluminium Company* se compose de cinq machines de 7.500 ampères et 64 volts, construites par les ateliers d'Oerlikon.

INTALLATIONS ET USINES DE MM. BERNARD FRÈRES

MM. Bernard frères, qui pendant des années s'occupèrent de la fabrication de l'aluminium, firent leurs premiers essais à Paris, dans une petite usine située dans l'impasse du Moulin-Joli.

Cette usine a fonctionné de mars 1887 à mars 1888. Comme force motrice, elle disposait d'une locomobile de 6 chevaux, et la dynamo était une machine Gramme à inducteurs plats *de 12 volts et* 250 ampères.

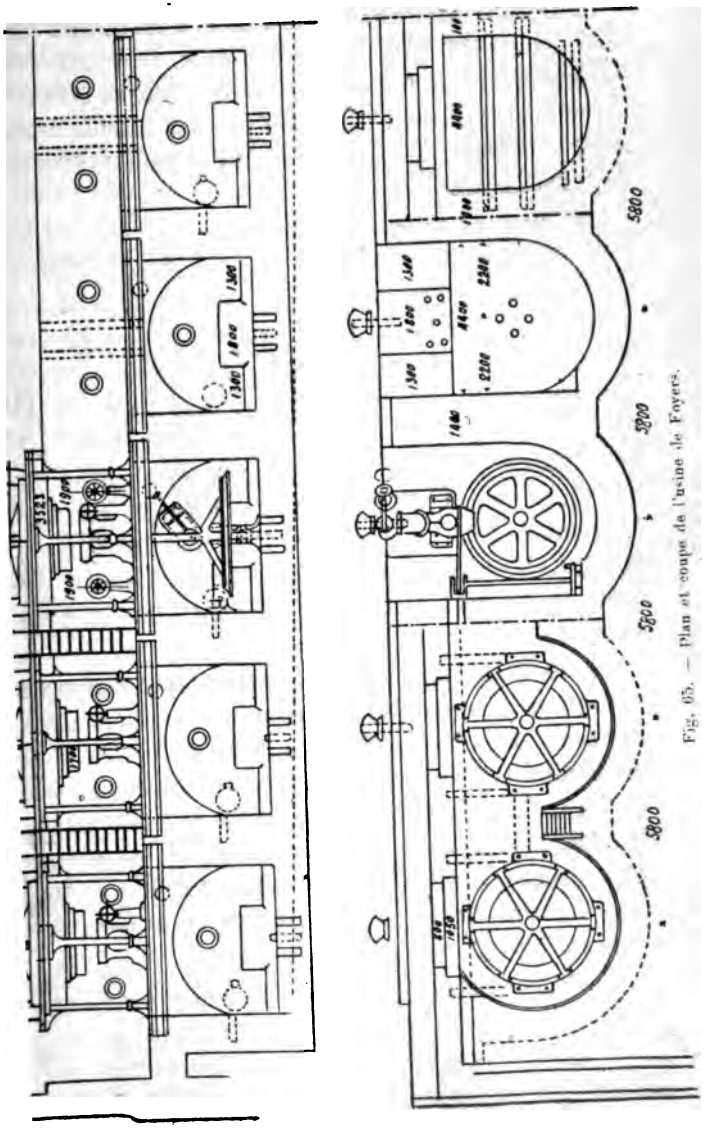


Fig. 65. — Plan et coupe de l'usine de Foyers.

La seconde installation, faite à Creil, a été utilisée depuis le mois d'avril 1888 jusqu'en octobre 1891. Dans cette usine, la force motrice était fournie par une machine à vapeur de 40 chevaux et le courant électrique par une machine Edison à deux collecteurs, pouvant donner un courant de 27,5 volts et de 1.200 ampères.

MM. Bernard frères installèrent ensuite une importante usine à Saint-Michel-de-Maurienne, en Savoie. Cette usine, qui fut cédée en 1895 à une Société possédant le brevet Hall pour la France, dispose de forces hydrauliques qui sont loin d'être entièrement employées. Le cours d'eau utilisé est la Valloirette, petite rivière qui se jette dans l'Arc, un peu au-dessous de Saint-Michel. La première dérivation, la seule faite jusqu'à présent, fournit l'eau à une hauteur de 131 mètres. Le canal d'amenée a été construit par M. Gros, de Saint-Michel, les conduites d'eau ont été fournies par M. Joya, de Grenoble, les turbines par M. Bouvier, de Grenoble, et les machines électriques par MM. Hillairet et Huguet, de Paris.

Lors de l'exploitation de leur procédé, MM. Bernard frères possédaient, pour la conduite des dynamos, des moulins, des malaxeurs et autres appareils, une turbine de 550 chevaux, une turbine de 300, une de 35 et une de 15. Le matériel électrique se composait d'une dynamo de 4.000 ampères et 80 volts, d'une dynamo de même intensité et de 50 volts (ces deux dynamos sortaient de la maison Hillairet et Huguet), d'une machine Edison de 500 ampères et 40 volts et d'une petite machine pour éclairage, de 110 volts.

La « Société Industrielle de l'aluminium et des alliages métalliques », qui est maintenant propriétaire des usines et des forces hydrauliques de la Valloirette, a construit de nouveaux bâtiments et fait de nouvelles installations.

L'électrolyte. — Dans les débuts, MM. Bernard essayèrent d'employer comme électrolyte du chlorure double d'aluminium et de sodium, additionné de chlorure de sodium. Mais ce sel double d'aluminium, même mélangé de chlorure de sodium, était trop volatil. Le bain ainsi formé s'appauvrissait trop rapidement en chlorure d'aluminium, car à la chaleur de fusion du chlorure de sodium, le premier se volatilise vite. Ils remplacèrent alors le chlorure par du fluorure, et pendant plusieurs années ce dernier sel fut employé. Le bain se composait d'un mélange de fluorure double d'aluminium et de sodium (cryolithe) et de chlorure de sodium. Les proportions du premier sel variaient de 30 à 50 0/0, celles du second de 70 à 50 0/0 (Brevet A. Minet). Le chlorure de sodium utilisé était du sel ordinaire dénaturé au goudron. Le bain ainsi préparé est assez fluide — entre 800 à 900° — pour que l'électrolyse s'opère normalement. Il est cependant encore trop volatil et donne lieu à une trop forte production de sodium, qui, dans certains cas, et suivant la manière dont le brasquage est exécuté, nuit à la conservation des cuves électrolytiques.

Régénération du bain. — La marche de l'électrolyse d'un mélange de cryolithe et de sel est la suivante :

Sous l'action du courant, le fluorure d'aluminium se décompose et l'aluminium se porte au négatif, tandis que le fluor, mis en liberté, se dégage en partie dans l'atmosphère et s'attaque au carbone des électrodes en donnant du fluorure de carbone. Le fluorure d'aluminium est ainsi décomposé, pendant que le fluorure de sodium reste intact et ne se volatilise que légèrement, de sorte que si l'on continuait à alimenter le bain avec du fluorure double de sodium et d'aluminium, il arriverait un moment où le bain serait trop riche en fluorure de sodium, et l'on produirait alors du sodium au lieu de produire de l'aluminium. Si, au lieu d'ajouter au bain du

fluorure d'aluminium, on l'additionnait d'alumine, le fluor qui se dégagerait ne pourrait être entièrement absorbé par elle ; on arriverait donc quand même, quoique moins rapidement, à un bain de plus en plus pauvre en fluorure d'aluminium. Pour éviter cet inconvénient, on n'ajoute pas seulement de l'oxyde d'aluminium, mais aussi du fluorure de ce métal.

La régénération de l'électrolyte était faite avec un mélange d'alumine et de fluorure d'aluminium préparé à l'usine même.

L'alumine anhydre renferme de 0,15 à 0 0,20 pour cent de silice, de 0,30 à 0,50 pour cent de carbonate de soude, de 0,04 à 0,05 d'oxyde de fer, de 0,50 à 0,70 d'eau et de 98,65 à 99,11 d'alumine.

En ajoutant au fur et à mesure un mélange de sel marin et de cryolithe on maintenait le niveau du bain à la même hauteur pendant toute la durée de l'opération.

Les cuves électrolytiques. — Les cuves électrolytiques étaient en fonte et mesuraient $0^m,66$ de longueur, $0^m,51$ de largeur et $0^m,52$ de hauteur. Les parois avaient $0^m,05$ d'épaisseur. Un des grands côtés était muni en haut, d'une patte venue de fonte sur laquelle on boulonnait une forte attache en cuivre que l'on fixait pareillement sur le conducteur électrique. Ces cuves étaient brasquées avec un mélange de vieilles anodes pulvérisées, de plombagine en poudre fine et de goudron. Nous devons constater ici que l'emploi de charbon provenant de vieilles anodes est extrêmement nuisible à la durée des cuves, car la matière destinée au brasquage doit être complètement exempte de substances salines pouvant être dissoutes par le bain. Ainsi, nous avons constaté dans des fragments de garniture en aggloméré la présence de sodium à des places où il n'avait pu se produire que spontanément par réaction du charbon sur un sel de soude porté au rouge. Quel que soit le procédé employé, les cuves s'incrustent tou-

jours de sodium. Lorsqu'on casse les garnitures en charbon de cuves ayant servi à la préparation de l'aluminium, on trouve toujours une assez grande quantité d'alliage d'aluminium et de sodium.

Les garnitures en carbone de ces cuves étaient rapidement mises hors d'usage.

Le brasquage se faisait comme suit : L'ouvrier chargé de ce travail commençait par tasser sur le fond de la cuve, au moyen d'outils appropriés, une certaine quantité de matière fraîchement préparée sortant des malaxeurs. Lorsque le fond était dûment préparé, on élevait de même la garniture des parois en y ajoutant la pâte charbonneuse par petites portions, et en la tassant au fur et à mesure contre la paroi à l'aide d'un maillet. Le brasquage terminé, on y applique des feuilles de gros papier d'emballage, puis on remplit le vide au moyen de briques et d'une assez forte quantité de charbon en poudre. Ainsi préparées, les cuves sont descendues à l'aide d'un palan dans la cuve d'un four du genre de ceux qui servent à recuire les fils de fer, mais de dimensions beaucoup plus fortes. Ce four, de forme circulaire, construit en briques réfractaires, est consolidé par une armature en fer, et muni au bas de deux portes pour le chargement du combustible. Au centre du foyer est placée une grande cuve cylindrique en fer, presque aussi haute que le four. Cette cuve une fois chargée des objets à recuire, soit de cuves électrolytiques, soit d'anodes, est couverte de son couvercle qu'on lute soigneusement tout autour avec de l'argile réfractaire. Ceci fait, on lute également le couvercle en fer du four ; ce couvercle est muni au centre d'un large trou dans lequel on emboîte un tuyau coudé, dont on met l'autre extrémité en communication avec une cheminée à fort tirage. Dans le four ainsi préparé on allume le feu, que l'on pousse lentement au début, puis plus

activement, jusqu'à ce que la cuve qui renferme les objets à recuire soit portée au rouge-blanc. On laisse ensuite s'éteindre le feu et on enlève le couvercle du four pour hâter le refroidissement de la cuve. Celle-ci n'est ouverte et déchargée qu'après complet refroidissement. Si on la découvrait trop tôt, son contenu prendrait feu et se comburerait.

Au sortir du four, les cuves électrolytiques sont dégarnies du charbon et des briques qui remplissaient le vide intérieur, puis vérifiées et transportées à l'usine d'électrolyse. La cuisson des cuves dure de 36 à 48 heures, suivant la nature du combustible employé.

Des anodes. — Les anodes étaient composées d'un mélange de charbon de bois en poudre, de vieilles anodes pulvérisées et de goudron. Le mélange préparé dans un petit malaxeur à palettes et un malaxeur à cylindres, était réduit sous une presse hydraulique en bloc rectangulaire de la hauteur voulue dans un cadre en fer dans lequel pénétrait un piston également en fer. L'ouvrier chargé de la fabrication des anodes mesurait, dans un récipient construit à cet effet, la quantité de pâte nécessaire pour chaque pressée. Au sortir de la presse, les blocs d'agglomérés étaient coupés sur une table en trois parties égales au moyen d'une planchette en bois de la dimension voulue et d'un couteau bien affilé. Chaque pressée donnait donc trois anodes rectangulaires, de $0^m,36$ de longueur sur $0^m,11$ de section. Ainsi préparées, les anodes restaient exposées à l'air, sur des rayons, pendant deux ou trois jours. Une fois durcies, elles pouvaient être chargées dans les fours à recuire dont il a été question plus haut.

Le chargement dans les cuves de ces fours est une opération assez délicate et demande beaucoup d'attention. Voici la manière de s'y prendre : Un ouvrier descend dans la cuve et y arrange au fur et à mesure les anodes qu'un ouvrier placé

au haut du four lui passe. Il commence par disposer sur le fond de la cuve une certaine quantité de briques ordinaires, entre les interstices desquelles pourront s'écouler les hydrocarbures qui distilleront au début de la cuisson. Ces briques, qui peuvent continuellement reservir, sont peu à peu tellement imprégnées de charbon qu'elles sont aussi noires que des anodes. L'ouvrier opérant le chargement dispose ensuite une première couche d'anodes soigneusement accotées les unes contre les autres et séparées seulement par de petites feuilles de papier d'emballage. Ces feuilles, qui se carbonisent pendant le recuit, empêchent les anodes de se coller ensemble. Trois ou quatre rangées d'anodes sont ainsi placées les unes sur les autres dans le sens de leur longueur. En même temps l'ouvrier prend soin de disposer à quatre ou cinq endroits contre la paroi de la cuve des briques, sur lesquelles il posera ensuite deux plaques demi-circulaires en forte tôle de fer. Il constitue ainsi un second plancher sur lequel il place encore 3 ou 4 rangées d'anodes et, toujours sur les mêmes points, quelques briques qui serviront à supporter un troisième plancher en tôle. Ces plaques en tôle, comme il est facile de s'en rendre compte, ont pour but d'empêcher les anodes d'être écrasées les unes par les autres, ce qui arriverait certainement sans ce dispositif, où les anodes sont au nombre de plusieurs centaines. Au fur et à mesure que son travail avance, l'ouvrier verse du charbon en poudre entre les interstices laissés par les anodes. Les anodes doivent ainsi être soigneusement rangées et accotées, parce qu'elles sont sujettes à se déformer et surtout à se recourber. La fermeture du four et la mise en feu se font comme il a été dit pour les cuves électrolytiques. La durée de cuisson est la même que pour celle-ci ; l'on se guide également sur la couleur que prend la cuve.

Lorsque nous avons pris la direction de l'usine de MM. Ber-

nard frères, nous avons supprimé l'emploi du mélange de charbon de bois et de vieilles anodes avec le goudron, et nous l'avons remplacé par le mélange de charbon de cornue et de goudron généralement employé.

Les anodes faites avec le premier mélange étaient suffisamment conductrices, car le charbon des vieilles anodes était graphité par la forte température à laquelle elles avaient été soumises dans le bain, puis la proportion dans le mélange de vieilles anodes pulvérisées était nécessairement très élevée, le charbon de bois n'étant pas bon conducteur et donnant des anodes sans cohésion et trop rapidement détruites par l'électrolyte. L'emploi du charbon de bois et des vieilles anodes a été supprimé par nous dans le but de produire de l'aluminium de meilleure qualité, but qui a été pleinement atteint. En effet, le charbon de bois employé laissait une forte quantité de cendres ferrugineuses et siliceuses, ce qui augmentait la proportion de fer et de silicium dans l'aluminium ; quant aux vieilles anodes elles renfermaient une forte quantité de cuivre provenant des conducteurs en cuivre qu'on y vissait, et dont la base était rongée par les vapeurs acides s'élevant des bains. Le métal fabriqué dans nos essais à l'usine Bernard avec des anodes en charbon de cornue était exempt de cuivre et contenait 50 0/0 moins de fer et de silicium.

On peut aussi fabriquer des anodes en charbon de cornue épuré. Certaines spécialités de coke donnent de même d'excellents résultats.

Préparation finale des anodes. — Les anodes sortant des fours étaient transportées dans une salle spéciale. Là on les perçait à une de leurs extrémités d'un trou qu'on taraudait et dans lequel on vissait l'extrémité d'une barre de cuivre de 28 millimètres de diamètre et d'environ 1 mètre de longueur.

On verra plus loin que ce système d'attache des anodes peut être beaucoup simplifié. Les barres de cuivre ne peuvent servir que pendant un certain temps, car la partie directement au-dessus de l'anode proprement dite est rapidement attaquée par les vapeurs du bain et l'on est alors obligé de la raccourcir de 10 à 15 centimètres et de fileter un nouveau pas de vis. Ces barres peuvent être utilisées jusqu'au moment où elles deviennent trop courtes pour être fixées dans le porte-anodes placé au-dessus de chaque cuve électrolytique.

En prenant soin de les chauffer fortement et de les recouvrir d'une faible couche de brai fondu, nous sommes parvenus à prolonger fort longtemps le service de ces barres de cuivre.

Mise en place des cuves électrolytiques. — Les cuves préparées comme il a été dit, et conduites dans la salle d'électrolyse étaient d'abord placées sur un massif formé de quelques rangées de briques, puis on élevait autour d'elles un mur en briques jusqu'à la hauteur de leurs bords. Sur cette maçonnerie s'appuyaient les porte-anodes dont chacun est formé d'une plaque de cuivre massif disposée horizontalement à une certaine hauteur au-dessus de la cuve. Chaque plaque est supportée à ses deux extrémités par deux faisceaux de fortes barres de cuivre, desquels l'un servait de conducteur au courant. Ce porte-anode placé dans le sens de la longueur de la cuve était muni sur ses deux bordures longitudinales de 8 échancrures — 4 de chaque côté — permettant de fixer avec des clavettes les tiges de cuivre vissées aux anodes en charbon ; ces dernières étaient au nombre de 8 par cuve.

Les anodes doivent être chauffées avant leur introduction dans l'électrolyte, autrement elles risqueraient de se fendre.

Pour mettre en place une anode, un des ouvriers chargés de la conduite des cuves la prenait d'une main par la tige

de cuivre, la portait ainsi jusque sur le bord du bain, puis la saisissant avec une pince spéciale par la barre de cuivre, la faisait rentrer dans l'échancrure voulue du porte-anodes. Là, il la maintenait en place, en faisant plonger dans l'électrolyte le charbon de la hauteur voulue, pendant qu'un autre ouvrier, tenant d'une main une clavette au bout d'une longue pince, introduisait celle-ci contre la tige de l'anode, dans l'échancrure, et de son autre main, armée d'un marteau, la forçait à pénétrer, à petits coups, entre les bords de l'échancrure et la tige de l'anode. Cette dernière tenait ainsi solidement en place.

Mise en marche. — Pour la mise en marche d'une cuve on procède comme suit : On met d'abord en place les 8 anodes, c'est-à-dire on les fixe au porte-anodes de manière à ce que leurs extrémités soient distantes de 7 à 10 centimètres du fond de la cuve électrolytique. Ceci fait, le porte-anodes et la cuve étant introduits dans le circuit et les contacts soigneusement établis, on descend presque sur le fond de la cuve une des anodes de l'extrémité de la lignée, puis on y met tout autour, sur le fond de cuve, une certaine quantité de cryolithe en poudre. On fait ensuite tourner la dynamo en surveillant attentivement les appareils de mesure. A la chaleur de l'arc qui se forme entre le fond de la cuve et l'extrémité de l'anode, la cryolithe fond rapidement. Au fur et à mesure que celle-ci entre en fusion, on y ajoute de la nouvelle matière. Lorsque la masse liquide commence à s'étendre sur une certaine distance, on descend dans le liquide l'anode la plus proche et on relève légèrement la première. On continue ainsi à ajouter peu à peu de la cryolithe et un peu de sel ordinaire, afin d'augmenter rapidement la masse liquide. On descend également, au fur et à mesure, les anodes, en les tenant à une très petite distance du fond de la cuve, distance que l'on aug-

mente aussitôt que la masse du bain fondu le permet, et cela jusqu'au moment où les extrémités des anodes se trouvent à environ 10 centimètres du fond. On peut s'en rendre compte par la hauteur dont elles dépassent le bord de la cuve. Lorsque le bain est arrivé à mi-hauteur de cette dernière, on commence à l'additionner très légèrement d'un peu d'oxyfluorure d'aluminium.

La mise en marche ne s'opère ainsi que pour la première cuve, car lorsqu'on en a qui travaillent déjà, il est plus simple d'en soutirer une certaine quantité de matière que l'on reçoit dans un creuset en fonte. Ce creuset, qui est placé dans un porte-creuset à deux branches, permet de le porter rapidement et sans aucun danger sur le bord de la cuve à mettre en marche, dans laquelle on le vide vivement. En ce cas, on arrête la dynamo pendant le temps nécessaire à mettre la nouvelle cuve dans le circuit, et à y verser deux ou trois creusets de bain liquide.

Pour opérer rapidement, car le bain se solidifie vite, on abaisse d'avance une ou deux anodes ; et aussitôt qu'il y a suffisamment d'électrolyte on remet la machine en marche. On augmente ensuite le bain comme il a été expliqué plus haut, et l'on additionne aussi de cryolithe et de sel le bain des cuves électrolytiques desquelles on a soutiré de l'électrolyte.

Une mise en marche dure de 2 à 4 heures. Après 24 heures on peut procéder à la première coulée.

MARCHE DE L'OPÉRATION

Une fois les cuves en marche, leur conduite est des plus simple et ne demande que peu de surveillance de la part des ouvriers. Un apprentissage d'une huitaine de jours y suffit amplement. — L'alimentation des bains en oxyfluorure d'alu-

minium, en cryolithe, en sel ordinaire, doit être faite très régulièrement. A cet effet, on apporte toutes les 24 heures dans la salle d'électrolyse, la quantité d'oxyfluorure d'aluminium nécessaire pour toutes les cuves, ainsi que de bain préparé d'avance, en mélangeant de la cryolithe et du sel ordinaire en proportions voulues. Les ouvriers chargés des fours ajoutent du bain dans les cuves aussitôt que le niveau de la masse liquide descend à plus de 4 à 5 centimètres au-dessous du bord.

Pour l'alimentation en oxyfluorure d'aluminium, ils sont munis de petites caisses dont les dimensions sont calculées pour contenir la quantité de matière à faire passer dans une cuve dans l'espace d'une heure, de sorte qu'il leur suffit de jeter environ toutes les cinq minutes, avec une petite poche en fer, un peu du contenu de cette mesure dans le bain auquel il est destiné, de manière à la vider dans le temps voulu.

Les ouvriers doivent aussi s'occuper des anodes qui pourraient se casser dans les bains et nuire à la marche de l'électrolyte. Ils remplacent celles qui sont cassées ou usées, par de nouvelles, dont il y a toujours une réserve sur les bords en maçonnerie des fours, pour qu'elles s'échauffent préalablement. Les anodes froides, introduites brusquement dans un bain en marche, le refroidissent trop et pourraient occasionner des projections dangereuses. Lorsqu'il y a plusieurs anodes à changer à la fois dans la même cuve, on ralentit la marche de la dynamo pendant le temps nécessaire à leur remplacement. En cas de rupture de la plus grande partie des anodes d'une cuve, il faut arrêter immédiatement. Ce fait, qui est rare, ne se présente que lorsque la cuisson d'un four à anodes a mal réussi et que l'on se trouve à avoir ainsi tout un lot d'anodes de mauvaise qualité. Durant l'électrolyse, le bain est presque constamment découvert; les croûtes qui se

forment quelquefois par place n'empêchent pas de voir la masse liquide, d'un rouge vif, en ébullition continuelle et toute parsemée de petites flammes jaunes dues à des globules de sodium qui montent à la surface de l'électrolyte, où ils brûlent à l'air avec la coloration caractéristique du sodium.

Coulée du métal. — Toutes les 24 heures on recueille le métal produit. Les trous de coulée sont fermés avec des tampons coniques en fer, à l'extrémité desquels on met un peu de pâte à anodes crue. Ce mode de fermeture est très simple et répond à tous les besoins. Les trous de coulée sont parfois très durs à ouvrir par suite de la solidification du bain. Voici comment se fait le débouchage : On enlève le tampon en fer et l'on appuie contre le trou de coulée la pointe arrondie et amincie d'une solide barre rectangulaire en acier, qu'un ouvrier tient solidement à l'aide d'une pince, tandis qu'un second ouvrier en frappe fortement l'autre extrémité avec une lourde masse. Le trou ainsi ouvert en partie est agrandi avec une longue tige en fer dont l'extrémité a été rougie au feu. Comme l'ouverture d'écoulement est placée tout en bas de la cuve, le métal qui s'est rassemblé en cet endroit coule le premier. Le jet de métal est reçu dans un creuset placé dans un porte-creuset à deux branches. Aussitôt que le métal a fini de s'écouler et que le bain commence à suivre le même chemin, on enfonce vivement dans le trou de coulée une boule de pâte à anodes placée au bout d'un tampon en fer. Il est facile de discerner le métal du bain à la coulée : le premier est d'un jaune clair, brillant, et le second de couleur rougeâtre. Le contenu du creuset est immédiatement versé dans des lingotières. Le métal produit est pesé, puis soumis le lendemain à l'analyse et classé en magasin suivant sa teneur. Après refroidissement, on sépare chaque fois du produit de la coulée une certaine quantité du bain qu'on réutilise après broyage,

LE PROCÉDÉ HALL

Ce procédé ne diffère guère de ceux décrits précédemment. Il est actuellement exploité en France, par la *Société industrielle de l'aluminium et des alliages,* dans ses usines de Saint-Michel, qui produisent environ une tonne d'aluminium par jour, et en Amérique par *The Pittsburgh Reduction Company*. Ce même procédé fut aussi exploité à Patricroft, près de Manchester ; mais il a été abandonné au bout de peu de temps.

Le procédé Hall a été breveté en France le 2 avril 1889 (n° 197.139 et n° 197.140).

Il consiste à électrolyser un mélange en fusion de fluorures d'aluminium, de calcium et de sodium, dans lequel de l'alumine est supposée dissoute. D'après le brevet, cette dernière se décompose en aluminium et en oxygène qui brûle les anodes. Nous avons déjà vu que c'était le fluorure d'aluminium qui se décomposait sous l'action du courant en donnant d'une part de l'aluminium réduit, qui coule sur le fond de la cathode, et d'autre part du fluor qui dissout l'alumine en suspension dans le bain en reformant une quantité presque équivalente de fluorure d'aluminium ; car il y a toujours une légère perte en fluor.

Comme les bains du procédé Hall deviennent assez facilement pâteux, on y ajoutait dans les usines de Pittsburgh, une petite quantité de chlorure de calcium : de 3 à 4 pour cent environ, dans le but de les maintenir plus liquides et de prévenir toute augmentation de résistance de l'électrolyte. Le chlorure de calcium étant un composé très volatil, doit être remplacé beaucoup plus souvent que les fluorures d'aluminium, de calcium et de sodium. L'emploi du chlorure de calcium a d'ailleurs été abandonné.

MARCHE DE LA FABRICATION

L'électrolyte. —. Le bain électrolytique se prépare en mélangeant :

363 parties de cryolithe naturelle ($Al^2Fl^6 6NaFl$)
437 » fluorure d'aluminium (Al^2Fl^6)
200 » fluorure de calcium ($CaFl^2$).

Ce mélange renferme donc :

Fluorure d'aluminium.....	58,22	pour cent.
» de calcium.....	20,00	»
» de sodium.....	21,78	»

Il est évident que les proportions n'ont pas besoin d'être rigoureusement exactes. Le bain doit renfermer de 50 à 60 0/0 de fluorure d'aluminium.

La cryolithe employée est de la cryolithe naturelle ; le fluorure de calcium ou spathfluor, doit être exempt de silice, car celle-ci produit du mauvais métal. On prépare le fluorure d'aluminium en dissolvant de l'alumine hydratée dans de l'acide fluorhydrique dilué. Pour préparer cet acide on chauffe dans des grands alambics en fonte un mélange de spathfluor pur et d'acide sulfurique à 66°. Les vapeurs d'acide fluorhydrique qui distillent sont conduites par des tubes de dégagement en plomb dans de grands bacs doublés en plomb et remplis d'eau qu'on additionne, au fur et à mesure de la distillation, d'alumine hydratée en quantité calculée d'après celle de l'acide fluorhydrique que doit donner le mélange de spathfluor et d'acide sulfurique. Le fluorure d'aluminium se dépose sur le fond des bacs. Avant de le recueillir, on procède à une série de fabrications. Lorsque la quantité de fluorure accumulé dans les bacs est suffisante, on abandonne ceux-ci au repos, puis après dépôt on siphonne le liquide surnageant, on recueille le fluorure et on le fait dessécher dans des fours

destinés à cet effet. — Ce procédé de fabrication de fluorure d'aluminium a été installé par nous.

Le bain composé, comme il a été dit plus haut, est plus dense à froid que l'aluminium, mais à une température élevée, il est plus léger que ce dernier. Le métal se rassemble donc sur le fond des cuves, mais tend à monter à la surface lorsque l'électrolyte se refroidit.

Les cuves. — Les cuves électrolytiques, qui jouent en même temps le rôle de cathodes, sont ordinairement de forme rectangulaire ; leurs dimensions varient naturellement avec l'intensité du courant employé. Elles sont construites en feuilles de tôle d'acier soigneusement assemblées au moyen de rivets, et revêtues intérieurement d'une garniture d'environ $0^m,15$ d'épaisseur, en charbon de cornue aggloméré. Avant de procéder au brasquage proprement dit, on étale sur le fond de la cuve une couche de plusieurs centimètres d'épaisseur de charbon de cornue en poudre qu'on recouvre d'une mince feuille de tôle. Ceci fait, on tasse sur ce double fond une couche d'un mélange bien homogène et presque sec de charbon de cornue pulvérisé et de goudron. Lorsque cette couche a atteint l'épaisseur voulue, on place dessus et bien au centre de la cuve un cadre formé de quatre solides pièces de bois et ayant les dimensions que doit avoir le vide intérieur. On tasse ensuite entre ce cadre et les bords de la cuve un mélange de charbon jusqu'à la hauteur voulue, puis on sort les quatre pièces de bois et on garnit le vide intérieur de briques et de poussière de charbon de cornue. Les cuves sont chauffées au four clos, comme celles utilisées pour le procédé Bernard.

La figure 66 représente une coupe verticale-longitudinale de l'une des cuves avec ses différents accessoires qui peuvent se décomposer ainsi :

S, enveloppe en tôle d'acier; N, conducteur négatif; L, gar-

niture en charbon de cornue, cathode ; P, conducteur positif ; A, crampons à vis ; D, tiges en cuivre ; C, anodes ; F, électrolyte ; E, couche de poussière de charbon de cornue. La cuve est placée sur des briques B, de manière à assurer la circulation de l'air et empêcher l'échauffement du fond. Lorqu'un point quelconque de l'enveloppe de tôle vient à

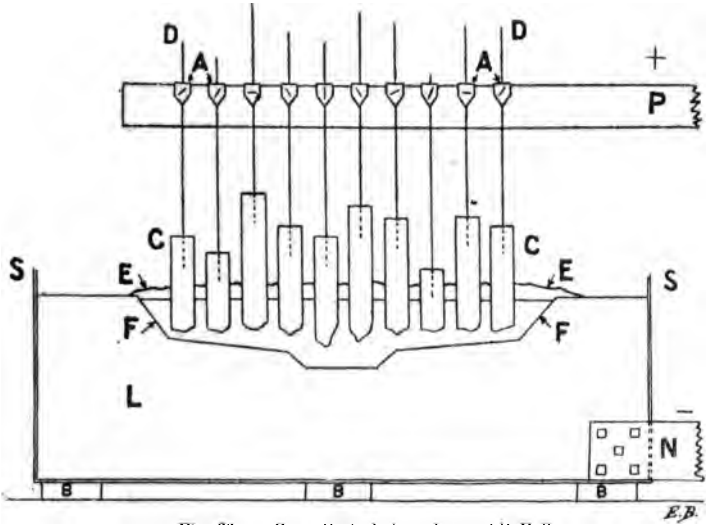


Fig. 66. — Cuve électrolytique du procédé Hall.

rougir, on la refroidit rapidement à cet endroit avec de l'eau.

En procédant ainsi, il faut prendre bien garde de ne pas jeter la plus petite quantité d'eau dans le bain, car ce dernier pourrait être violemment projeté hors de la cuve avec explosion et occasionner de graves brûlures aux ouvriers qui seraient atteints.

Les anodes. — Les anodes ne présentent rien de particulier. En Amérique la *Pittsburgh Reduction Company* achète des anodes toutes faites et de différentes dimensions.

Elles sont cylindriques et mesurent de 0m,381 à 0m,457 de longueur ; leur diamètre est de 0m,36. Leur prix varie de

1 fr. 40 à 1 fr. 65 la pièce, suivant la dimension. Comme elles sont préparées avec du coke provenant de distilleries de pétrole, elles ne laissent presque pas de cendres et permettent de préparer de l'aluminium très pur. Elles sont fixées à des tiges de cuivre cylindriques de la manière suivante : On perce à l'extrémité de chaque anode un trou du diamètre de la tige qu'on y fait pénétrer ensuite à coups de maillets. Les charbons ne plongent que très peu dans l'électrolyte, et ne doivent par conséquent ni brûler, ni se désagréger au-dessus du niveau du bain. A cet effet, il faut qu'ils soient peu combustibles et puissent résister à la chaleur qui se dégage de la cuve. Ils ne doivent s'user qu'à l'extrémité qui plonge dans le bain, afin que l'on puisse les descendre au fur et à mesure qu'ils y sont brûlés. Les anodes sont suspendues par leurs tiges de cuivre aux porte-anodes placés à une certaine hauteur au-dessus des cuves. Ces porte-anodes se composent de trois barres en cuivre disposées parallèlement à la longueur des cuves. La partie inférieure de la barre du milieu est au niveau de la partie supérieure des deux autres. C'est le dispositif adopté à Saint-Michel. Dans les usines américaines le porte-anode ne se compose que de deux barres placées parallèlement au même niveau. Contre ces barres, qui sont plates, les tiges sont fixées avec des crampons en fonte ayant la forme d'un ⊓ renversé, ce qui permet de les placer à cheval sur les barres des porte-anodes. Ces crampons sont percés au centre, entre les deux branches, d'un trou perpendiculaire destiné au passage de la tige. L'une des branches porte une vis de serrage qui permet de serrer fortement entre les deux branches la tige et la barre. Grâce à ce dispositif très simple on peut faire varier à volonté les anodes de hauteur, les relever lorsqu'il se forme des courts circuits, et les abaisser au fur et à mesure qu'ils s'usent dans le bain. Comme sur ce dernier

est toujours maintenue une couche épaisse de charbon de cornue pulvérisé, les porte-anodes, les crampons et les tiges des anodes sont à l'abri d'une trop forte élévation de température. On peut donc très facilement serrer ou desserrer les crampons et manœuvrer les anodes par leurs tiges sans se servir de pinces.

Marche de l'électrolyse. — Chaque cuve électrolytique est munie d'une petite lampe à incandescence de 9 à 10 volts, placée en dérivation sur le conducteur. En marche normale, c'est-à-dire lorsque l'électrolyse est en bonne voie, chaque cuve prend de 7 à 8 volts. Le filament de la lampe est alors d'un rouge sombre et ne devient incandescent que lorsque le nombre de volts augmente, ce qui indique qu'il faut ajouter de l'alumine dans la cuve. On a actuellement remplacé les lampes par des voltmètres renfermés dans des boîtes placées le long des murs, en regard des cuves électrolytiques. Les usines exploitant le procédé Heroult utilisent également des lampes.

La mise en marche se fait d'habitude comme pour les autres procédés. On monte lentement le bain en y ajoutant de l'électrolyte et, de temps en temps un peu d'alumine, puis on le couvre d'une couche de charbon de cornue ou de résidus d'anodes pulvérisées. Le charbon devient d'un rouge sombre et ne se mélange nullement au bain, qui est beaucoup plus lourd que lui.

L'ouvrier chargé des cuves répartit bien au milieu de la cuve, entre les anodes, une quantité d'alumine pesée ou mesurée dans un récipient dont la contenance a été déterminée à l'avance. L'alumine ne se mélange pas au bain, dont elle est séparée par la couche de poussière de charbon. Lorsque la lampe à incandescence placée au-dessus de la cuve est rougeâtre, l'ouvrier laisse la charge d'alumine se

chauffer ; il ne la fait plonger dans le bain au moyen d'un ringard que lorsque la lampe devient incandescente. Il remue alors l'électrolyte et y mélange soigneusement l'alumine en passant son ringard à plusieurs reprises entre les lignées d'anodes. L'alumine reste dans le bain et le charbon remonte à sa surface. Le nombre de volts diminue aussitôt, et la lampe diminue d'éclat. L'ouvrier répartit alors entre les anodes sur la couche de charbon une nouvelle charge d'alumine, qui sera chaude lorsque la lampe lui indiquera que le bain en manque.

Le ringard destiné à cet effet est formé d'une barre cylindrique en fonte mesurant environ $0^m,03$ de diamètre sur $1^m,60$ de longueur, à l'extrémité de laquelle est vissé un tuyau en fer qui sert de manche et allège l'outil.

L'ouvrier en charge des cuves doit s'occuper constamment des anodes, soulever celles dont les tiges rougissent à leur point de jonction avec l'anode proprement dite, et descendre au fur et à mesure celles qui sont usées. Lorsque le niveau du bain diminue, il doit aussi ajouter un peu de mélange ou, suivant la marche de l'électrolyse, du fluorure d'aluminium, du spathfluor ou de la cryolithe.

En marche régulière, chaque cuve absorbe 7 1/2 volts.

Un ouvrier exercé peut facilement surveiller 4 cuves.

Récolte du métal produit. — Toutes les 24 heures on récolte le métal produit, ce qui demande beaucoup de pratique et est confié à un ouvrier spécialement exercé. Voici comment il procède : Il desserre les crampons de quelques anodes et rapproche ces dernières des autres, afin d'avoir assez de place pour plonger dans le bain une forte poche de fonte avec laquelle il retire le métal du bain. Les ringards et les poches doivent être en bonne fonte blanche, la fonte noire fondrait trop facilement dans le bain. Cette poche mesure

environ 0m,5 de diamètre intérieur, 0m,10 de profondeur, 0m,015 d'épaisseur ; elle est fixée à l'extrémité d'une barre de fer. L'ouvrier appuie le manche de la poche sur la bordure de la cuve, puis par secousses en écarte le bain qui surnage le métal, et verse ce dernier dans des lingotières placées à côté de lui. Avec un peu de pratique, on arrive facilement à séparer le métal du bain, car ce dernier est épais comme de l'huile.

Le métal recueilli dans chaque cuve est pesé, soumis à l'analyse, puis emmagasiné. — On obtient un kilogramme d'aluminium par 41 chevaux-heure.

USINES DE LA PITTSBURGH REDUCTION COMPANY

La première usine qui a été créée par la *Pittsburgh Reduction Company* est à New-Kensington Pa, sur la rivière Alloghany, près Pittsburgh. Cette usine est actionnée par la vapeur. Le combustible n'y revient qu'à 3 fr. 25 environ la tonne. La Société ne fabrique ni acide fluorhydrique, ni alumine. Cette dernière est importée en partie d'Allemagne, une partie provient d'usines américaines. La Société achète principalement en Amérique de l'alumine hydratée qui est calcinée à son usine même. Les frais de calcination d'une tonne d'alumine hydratée se montent à 150 fr. Nous estimerons de la manière suivante les dépenses occasionnées à New-Kensington pour la production d'un kilogramme d'aluminium :

Alumine anhydre	1 fr. 448
Alumine hydratée	0 026
Cryolithe	0 064
Acide fluorhydrique	0 060
Spath-fluor	0 001
Anodes	0 350

Goudron	0 fr. 004
Charbon de cornue	0 004
Charbon pour calcination	0 005
Force motrice	0 439

L'installation de 18 cuves électrolytiques est surveillée par une équipe de quatre ouvriers. L'équipe est changée toutes les huit heures. Pendant le jour deux ouvriers recueillent le métal produit, un troisième pèse, poinçonne et range les lingots dans le magasin. La force employée à l'usine de New-Kensington est d'environ 1.500 chevaux. La production est d'environ 900 kilos d'aluminium par jour. La *Pittsburg Reduction Company* possède dans la même localité un laminoir destiné à la fabrication de toutes le catégories de tôles, de barres, de plaques, etc. Elle a encore installé dernièrement un trio de laminoirs actionnés par une machine de 1.500 chevaux, pouvant laminer des tôles et des plaques d'aluminium de près de 2 m. 50 de largeur.

Cette Société a en fonctionnement, depuis juillet 1895, une usine établie aux chutes du Niagara. Cette usine est située sur la propriété de la « Niagara Falls Power Company », à un quart de mille au-dessus de la nouvelle usine de force. Le courant alternatif, de 2.500 volts de potentiel et d'une intensité de 500 ampères (1.700 chevaux électriques), est amené aux usines de réduction par un conduit souterrain. Il passe en cet endroit dans six transformateurs statiques qui transforment le courant de 2.500 à 115 volts, augmentant dans la même proportion le nombre d'ampères ; la perte n'est que de 3 0/0. Les courants provenant de chaque paire de transformateurs de ce genre traversent des transformateurs rotatifs de 500 chevaux chacun, dont chacun reçoit le courant alternatif de 115 volts sous 3.600 ampères d'une paire de transformateurs statiques et le transforme en un

ant continu de 160 volts sous 2.500 ampères, avec une elle perte de 3 0/0. Trois de ces transformateurs rota- actionnés en parallèle, donnent un courant de 7.500 ères, qui est conduit dans la salle d'électrolyse. Le cou- traverse une série de 30 cuves, dont la production totale sse légèrement une tonne d'aluminium par jour.

. figure 67 montre la disposition de l'usine. Les lettres S

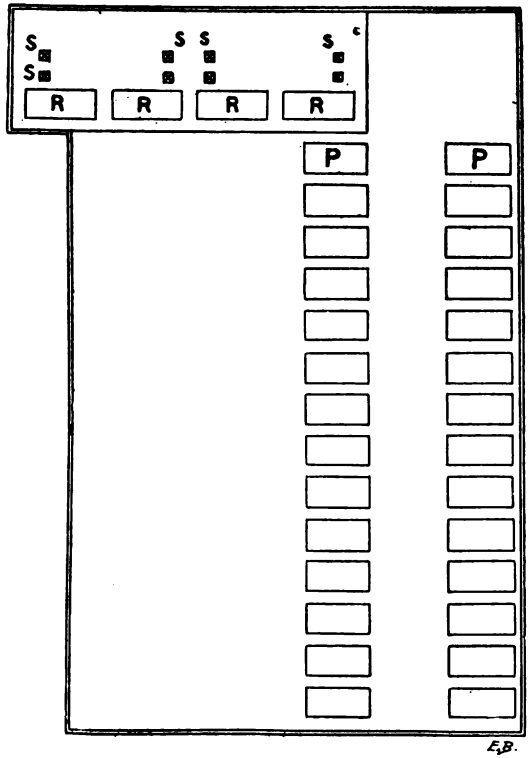


Fig. 67. — Salle d'électrolyse de la Pittsburgh Reduction Company.

ésentent les quatre paires de transformateurs statiques et ettres R les quatre transformateurs rotatifs. Trois des

quatre groupes sont toujours en fonctionnement, le quatrième est en réserve. Dans la salle d'électrolyse se trouvent trente cuves P, le courant descend le long d'une rangée et remonte le long de l'autre. L'accroissement projeté consistera à reconstruire chacun des transformateurs rotatifs de 500 chevaux, de manière à ce qu'ils puissent fournir 800 chevaux, et à en ajouter un cinquième de même force. La moitié de la salle d'électrolyse restée inoccupée, recevra alors des rangées supplémentaires de cuves électrolytiques. La capacité de l'usine ainsi transformée, sera de 2 tonnes 1/2 d'aluminium par jour.

La *Pittsburgh Reduction Company* a construit sur la propriété de l'*Hydraulic Power Company*, de Niagara Falls, une autre usine qui disposera de 4.500 chevaux. La *Westinghouse Electric Company* a été chargée du matériel électrique qui se compose de 6 dynamos de 750 chevaux chacune. Ces dynamos, dans leurs principales lignes, ressemblent beaucoup à celles d'Oerlikon en usage à Neuhausen et à Foyers. La capacité de production de cette usine sera de près de 2.500 kilog. d'aluminium par jour. La capacité totale de production des usines réunies de la *Pittsburgh Reduction Company* en pleine marche sera d'environ 5 tonnes par jour; mais la Société n'atteindra pas ce chiffre avant la fin de 1898.

PROCÉDÉS DIVERS D'EXTRACTION DE L'ALUMINIUM

Les procédés pour la fabrication de l'aluminium pur de MM. Bernard frères, Héroult et Hall, sont les seuls qui aient reçu une application industrielle importante. Nombreux sont cependant les procédés qui ont été préconisés pour la préparation économique de ce métal. Voici succinctement la caractéristique de quelques-unes de ces méthodes.

Berg électrolyse un mélange de bauxite ou de cryolithe, de

charbon, de sulfure ou de nitrate alcalin, avec un courant de 20 à 50 volts et de 1.000 à 10.000 ampères. L'addition de nitrate et de sulfure alcalin est destinée à éliminer de l'aluminium produit les impuretés tels que le fer, le silicium, etc., et à permettre ainsi d'obtenir de l'aluminium pur avec des produits impurs. L'aluminium ainsi produit revient donc moins cher que l'alumine qu'on est obligé d'employer pour préparer du métal de bonne qualité.

En faisant des essais sur un bain de cryolithe et de chlorure de sodium, additionné d'une certaine quantité de sulfure de sodium, nous avons pu constater que le métal produit était meilleur en présence de ce dernier composé.

Diehl emploie comme électrolyte un mélange de fluorure double d'aluminium et de sodium, et de chlorure de sodium.

Henderson, de Dublin, prit un brevet (1887) pour la préparation de l'aluminium par l'électrolyse d'un mélange de cryolithe et d'alumine.

Feldmann électrolyse un mélange de fluorure d'aluminium et d'un fluorure alcalino-terreux, additionné d'un excès de chlorure alcalin.

Omholtz, *Böttiger et Seidler* électrolysent le chlorure d'aluminium dans un four de forme spéciale leur permettant de recueillir d'une part le métal et d'autre part le chlore.

Roger électrolyse un mélange de sels d'aluminium additionnés d'alliage de plomb et de sodium. D'après cet inventeur, le rendement en aluminium augmenterait ainsi dans de grandes proportions. L'alliage de plomb et de sodium se prépare en électrolysant un bain de sel marin en fusion, en prenant du plomb comme cathode.

Nous avons également essayé l'emploi de plomb pur dans divers bains, mais la séparation de ce métal de l'alliage obtenu est industriellement très difficile à opérer. D'ailleurs, les traces

de plomb, assez difficiles à éliminer de l'aluminium, lui donnent un vilain aspect et nuisent à ses qualités.

Le procédé *Lossier* consiste à électrolyser un mélange de fluorure de calcium et de silicate d'alumine. D'après l'inventeur, il se forme à la température de l'opération du fluorure d'aluminium et du silicate de chaux qui reste en suspension dans l'électrolyte. Ce procédé est inapplicable, car il donne un alliage d'aluminium et de silicium inutilisable.

On expérimente actuellement sur une assez grande échelle un procédé basé sur l'électrolyse du sulfure d'aluminium, maintenu en fusion dans un mélange de sels alcalins. L'opération électrolytique donne de bons résultats, mais il est à craindre que le prix de revient encore fort élevé du sulfure d'aluminium ne permette d'appliquer ce procédé industriellement.

Il y aurait encore à citer, mais sans profit aucun, les procédés par voie de fusion de Grabau, Farmer, Bessemer, Gérard-Lécuyer, etc. ; et les procédés par voie humide de Montgelas, Wohler, Nahnsen, etc.

CHAPITRE XII

AFFINAGE ÉLECTROLYTIQUE DU CUIVRE NOIR

OBSERVATIONS GÉNÉRALES

Le premier brevet concernant l'affinage électrolytique du cuivre date de 1865; il a été pris par J.-B. Elkington, le fils de G.-R. Elkington, à qui l'on doit la découverte de l'argenture et de la dorure électro-chimiques.

Quelques années plus tard, en 1869, Elkington fit breveter quelques améliorations apportées à son procédé. Ces deux brevets spécifiaient déjà les points essentiels de l'affinage du cuivre tel qu'il est encore pratiqué aujourd'hui, c'est-à-dire l'emploi d'anodes préparées avec le métal à affiner, de cathodes formées de minces feuilles de cuivre, et d'un dispositif de bacs permettant de maintenir constamment l'électrolyte en circulation, de manière à le rendre parfaitement homogène. Ces grandes lignes étant données, les modifications apportées depuis par de nombreux inventeurs peuvent être considérées comme peu importantes. Elles ne touchent, en somme, qu'à des questions de détail.

Les principaux inconvénients de l'affinage électrolytique résident dans le prix élevé de l'installation, dans l'immobilisation d'un grand stock de métal non productif d'intérêts, dans l'attention constante et les soins que l'on doit apporter à toutes les opérations, et enfin, jusqu'à un certain point, dans les grandes dimensions à donner aux usines. Malgré ces inconvénients, les procédés d'affinage électrolytique du cuivre se sont beaucoup répandus. Aujourd'hui de nombreuses usines traitent avec succès des cuivres noirs aurifères et argentifères; nous citerons : en Amérique les usines de l'Anacon-

da Mining Co ; celle de la Gugenheim Smelting Co à Perth-Amboy ; celle de la Balbach Smelting and Refining Co à Newark ; celle de la Boston and Montana Copper and Silver Co à Great Falls, Ma., etc. En Allemagne, les principales usines sont celle de la Nord Deutsche Affinerie à Hambourg, celle de la Communion Hüttenwerke à Okes ; celles de MM. Kaiser et Cie à Berlin, de M. Schreiber à Burbach, de M. André à Frankfort, etc. En Angleterre il nous faut citer l'affinerie de la Elliot's Metal Extraction Co à Pembrey ; les usines de MM. Bolton à Widness et Froghall, de MM. Vivian and Co à Swansea, de MM. Kechnie frères à Widness, etc., etc. En France nous mentionnerons les affineries Eschger Chesquière et Cie à Biache ; Hilarion-Roux et Cie à Marseille ; Gramont à Pont-de-Chany ; l'usine de la Société des Cuivres de France à Eguille. Il existe encore d'autres affineries à Lyon, Bellegarde, Dives, etc. Pour terminer nous mentionnerons encore : en Russie l'affinerie Kalakent à Kedabeg, et l'affinerie Bogoslouck dans l'Oural.

Les procédés électrolytiques permettent de retirer du cuivre noir la totalité des métaux précieux qui y sont contenus, tandis que traités par les anciennes méthodes, ils passaient en partie dans le métal affiné et étaient par conséquent perdus.

Comme le métal produit par électrolyse est extrêmement pur et, par conséquent, très bon conducteur de l'électricité, il est plus recherché et partant d'un prix de vente plus élevé que le cuivre affiné par les anciens procédés. Nous ferons remarquer toutefois qu'on arrive aujourd'hui, surtout avec le traitement par voie sèche des minerais du *Lac Supérieur*, à une pureté aussi grande que celle du cuivre électrolytique ordinaire qui, pour cette raison même, n'est plus aussi recherché qu'il y a quelques années.

Le traitement électrolytique ne peut être appliqué avanta-

geusement qu'à des cuivres d'assez bonne qualité renfermant au moins 3 à 400 fr. de métaux précieux par tonne. Cependant, cette limite peut être abaissée si l'on dispose de force motrice peu coûteuse.

Le principal avantage du procédé électrolytique consiste à permettre de transformer en cuivres chimiquement purs des cuivres noirs arsenicaux et antimonieux dont le traitement par les méthodes ordinaires serait très coûteux et donnerait difficilement du bon métal. Le traitement électrolytique de ces cuivres est cependant assez difficile. Les frais de traitement doivent être payés par la plus-value du cuivre produit et par la valeur des métaux précieux extraits.

Pour donner une idée générale de l'affinage électrolytique des cuivres tel qu'il est pratiqué dans un grand nombre d'usines, nous donnerons ci-dessous quelques indications sur la composition du cuivre noir, sur la construction des cuves électrolytiques et des électrodes (anodes et cathodes), et sur la préparation de l'électrolyte, sa circulation, sa résistance, etc., et nous terminerons par quelques mots sur la densité de courant, la vitesse de précipitation et la dépense de force et d'énergie électrique.

PRATIQUE DE L'AFFINAGE DES CUIVRES NOIRS

Composition du cuivre noir. — Le cuivre noir renferme en moyenne de 97 à 98 0/0 de cuivre, de 0,5 à 1 0/0 de fer, de 0,1 à 0,3 0/0 de soufre et de 1 à 5 0/0 de plomb, d'or, d'argent, de zinc, de nickel, de cobalt, etc. Le métal qui se prête le mieux à l'affinage électrolytique est celui qui est exempt d'antimoine, de bismuth, d'arsenic, d'étain, etc., et qui contient plus ou moins d'or et de 3 à 6 kilogrammes d'argent à la tonne.

Les cuves. — Les cuves électrolytiques, généralement en

bois, à parois épaisses, sont le plus souvent munies intérieurement d'une garniture en plomb ou revêtues d'une couche de ciment ou d'asphalte. Les cuves en pitchepin bien construites, dont les joints sont recouverts d'un mélange de 1 partie de goudron, 1 partie de résine et 3 parties de gutta-percha et n'ayant aucune garniture intérieure, donnent d'excellents résultats. Parfois, elles sont aussi construites en plaques d'ardoises maintenues par une armature en fer et recouvertes à l'intérieur d'un enduit formé de sable et de goudron. Mais, on ne peut guère construire en ardoise que des cuves de petites dimensions, car les plaques de cette matière sont d'un prix assez élevé. Les cuves d'une même série sont toutes de mêmes dimensions. Elles doivent être assez larges pour laisser un espace libre de 5 centimètres de chaque côté entre leurs parois et les bords des électrodes, et assez longues et profondes pour qu'on ne remue pas la boue en changeant les électrodes. A Biache-Saint-Waast les cuves ont 3 mètres de longueur, 1 mètre de largeur et 0^m80 de profondeur. Celles de l'usine de Pembrey ont 1^m21 de longueur, 1^m06 de profondeur et 0^m91 de largeur. Les cuves doivent être séparées les unes des autres et isolées du sol autant que possible. On les place généralement sur des gradins assez élevés, afin de pouvoir facilement visiter le fond par-dessous, car elles sont assez sujettes à avoir des fuites. Lorsque les cuves sont de grandes dimensions, on les dispose ordinairement à assez de distance les unes des autres pour que l'on puisse aisément passer entre elles et manier librement les électrodes.

Les électrodes. — Les dimensions des électrodes varient considérablement, car elles sont généralement déterminées par la commodité de maniement. Les anodes étant épaisses, et, par conséquent, beaucoup plus lourdes que les cathodes, sont plus petites que les dernières dans bien des usines. Pour

obtenir un dépôt bien uniforme, on place toujours les électrodes parallèlement, soit dans le sens de la longueur des cuves et, en ce cas, les conducteurs passent aux extrémités de celles-ci, soit dans le sens de la largeur, et alors les conducteurs sont placés le long des grandes côtes des cuves.

Hugon a cherché à constituer par une seule plaque l'anode et la cathode. Les électrodes étaient disposées horizontalement. Ce procédé n'a pas donné de résultats satisfaisants. Hayden l'a légèrement perfectionné. Dans son procédé, les électrodes sont pareillement bipolaires, mais elles sont disposées verticalement. La première électrode d'un bain ne sert que d'anode, et la dernière ne sert que de cathode. Le cuivre se dissout du côté anode pour enrichir le bain et la décomposition du sel formé donne du cuivre qui se dépose sur le côté cathode. La série des électrodes de chaque bain est couplée en tension et c'est la solution cuivreuse qui remplace les conducteurs métalliques pour opérer ce couplage. Ce procédé ne donne pas du cuivre assez pur. Il a été exploité par plusieurs usines américaines qui l'ont, dans la suite, remplacé par le procédé ordinaire.

Le nombre des électrodes diffère suivant les usines, et la distance entre elles est ordinairement de 5 à 9 centimètres. Ainsi, à l'affinerie de Marseille elle est de 0^m05, à celle de Pembrey, de 0^m06, à l'usine de Hambourg, de 0^m063, et à Biache-Saint-Waast, de 0^m07. Cette distance ne doit d'ailleurs pas être inférieure à 4 ou 5 centimètres. Elle dépend de la hauteur des plaques, car on a remarqué que les particules d'impuretés ou de métaux précieux détachés par l'attaque de la partie supérieure de l'anode, se fixaient facilement, en tombant lentement dans le liquide, sur les aspérités du cuivre déposé sur la cathode. En ce cas elles sont rapidement empâtées par le cuivre qui se dépose et disparaissent

finalement avec lui. Dans plusieurs usines on a essayé de prévenir cette perte en métaux précieux en plaçant les anodes dans des sacs en mousseline ; mais comme de toute manière on est obligé de laisser 5 à 6 centimètres de distance entre les anodes et les cathodes, pour faciliter la manœuvre et l'affermissement de ces plaques, on n'emploie plus guère ce moyen, usité cependant à l'usine de la Nord Deutsche Affinerie à Hambourg.

Les anodes. — Les anodes en cuivre noir ont souvent la forme représentée par la figure 68. Elles sont supportées par deux crochets, A, B, dont l'un s'appuie sur le conducteur longeant le bord de la cuve, tandis que l'autre repose sur une barre isolante placée sur l'autre bord de la cuve.

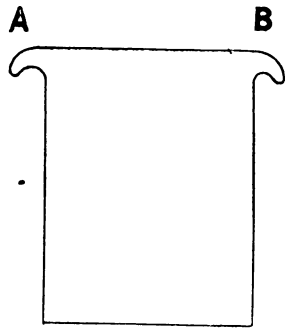


Fig. 68.

A Biache-Saint-Waast le cuivre à affiner est coulé en plaques rectangulaires mesurant environ 0^m90 de largeur sur 0^m95 de hauteur et dont la partie supérieure est un peu plus épaisse (15 millimètres) que la partie inférieure (8 à 10 millimètres) qui est toujours moins rapidement attaquée. Ces plaques sont percées de deux trous à une des extrémités et suspendues par deux crochets de cuivre aux conducteurs positifs.

A Pembrey les anodes ont 0^m625 de longueur, 0^m175 de largeur et 0^m00125 d'épaisseur, et plongent de 0^m50 dans le bain.

A Marseille leur longueur est de 0^m68 et leur largeur de 0^m15. Elles plongent de 0^m58 dans l'électrolyte.

Le poids des anodes diffère naturellement dans les diverses

usines, suivant les dimensions adoptées. Vu leur poids élevé, les grandes anodes sont difficiles à manier, et une fois rangées, elles sont sujettes à se casser plus rapidement. Dans la plupart des usines la partie supérieure des anodes est recouverte d'un vernis, ce qui les empêche d'être attaquées à la surface du liquide et par conséquent de se rompre et de tomber ensuite sur le fond des cuves.

Thoferhn augmente la solubilité du cuivre des anodes en les oxydant. A cet effet, à la sortie du four à réverbère, le cuivre avant d'être coulé est oxydé grâce à une entrée d'air pratiquée près de l'autel.

Les cathodes. — Les cathodes sont toujours formées de minces feuilles de cuivre. Les premières, celles qui servent à la mise en marche, sont faites en cuivre pur laminé, mais les suivantes sont produites directement par électrolyse. A cet effet, les cathodes extrêmes d'un certain nombre de cuves sont destinées à préparer de nouvelles cathodes. Dans ce but, une des faces de la cathode est légèrement huilée ou saupoudrée de plombagine pure, puis soigneusement brossée. La couche de cuivre qui se déposera sur cette face ainsi préparée pourra donc être facilement enlevée. Les arêtes de la plaque huilée sont recouvertes d'une matière isolante et l'autre face en est vernie, puis graissée avec du suif. Les cathodes apprêtées de cette manière sont toujours placées aux deux extrémités de chaque ligne de cathodes. Dans quelques usines, cependant, des cuves électrolytiques sont spécialement destinées à la préparation de ces feuilles de cuivre pour cathodes. — Lorsque le dépôt de métal a atteint une épaisseur de 1 millimètre on l'arrache et l'on s'en sert comme cathode jusqu'à ce que celle-ci soit épaisse de $0^{m}025$, puis on la fond, à moins que le métal ne soit vendu sous cette forme. Pour obtenir des plaques de cette épaisseur, il faut de 3 à 20 semai-

nes, suivant la vitesse de déposition du métal. Les cathodes primitives, c'est-à-dire celles qui ont servi à former par dépôt les cathodes destinées à la fonte ou à la vente directe, une fois qu'elles ont atteint assez d'épaisseur, doivent être huilées ou plombaginées de nouveau à chaque opération, sans cela on ne pourrait en détacher le dépôt de cuivre, et revernies de temps en temps sur l'autre face.

Le mode de suspension des cathodes varie beaucoup avec les installations. A Biache-Saint-Waast, par exemple, elles sont simplement recourbées à leur partie supérieure et suspendues par le crochet ainsi formé sur les conducteurs négatifs.

Dans la plupart des usines, cependant, les cathodes sont

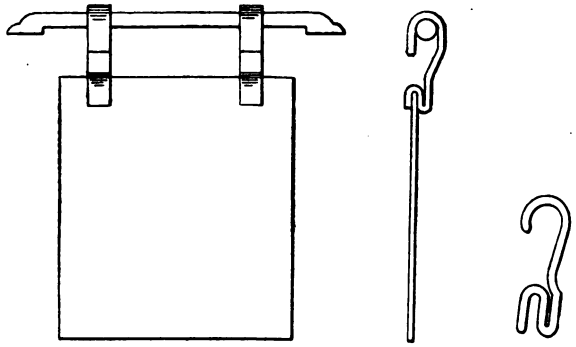


Fig. 69.

munies de deux bandelettes de cuivre de 2 à 3 centimètres de largeur et fixées comme le montre la figure. Préparées de cette façon, les cathodes sont suspendues à des barres de cuivre placées en travers des cuves; une des extrémités de chaque barre repose sur le conducteur négatif placé le long du bac et l'autre extrémité appuie sur une barre en bois paraffiné ou en toute autre matière isolante, disposée sur l'autre côté. Les cathodes ne doivent pas être trop grandes,

car elles seraient trop difficiles à maintenir planes et, par conséquent, équidistantes des anodes. Les cathodes de petites dimensions sont du reste beaucoup plus faciles à préparer que les grandes. A Pembrey les cathodes mesurent 0^m425 de longueur et 0^m40 de largeur sur 0^m00008 d'épaisseur; à l'usine de Marseille elles ont 0^m68 de longueur et 0^m15 de largeur sur 0^m0005 d'épaisseur et plongent de 0^m38 dans l'électrolyte; enfin, à Biache-Saint-Waast leur longueur est de 0^m85, leur largeur de 0^m18 et leur épaisseur de 0^m0001.

Nous mentionnerons pour terminer, les nouvelles cathodes du Dr D. Tommasi. Cet ingénieur fort connu par ses nombreuses découvertes électro-chimiques, recommande pour l'affinage des métaux, l'emploi de cathodes-disques formées d'un certain nombre de secteurs échangeables, lorsque le dépôt de métal a atteint l'épaisseur voulue. Ces cathodes qui ne plongent qu'à moitié dans le bain, tournent entre les anodes qui y sont suspendues.

Dans l'affinage du cuivre où l'on désire obtenir le métal sous forme de plaques ou de lingots, la cathode est constituée par des lames ou des bras de cuivre maintenus par des vis à écran sur un moyeu calé sur l'arbre qui lui donne son mouvement de rotation. Ce dispositif présente certains avantages :

1° La polarisation est supprimée par la rotation de la cathode ;

2° Lorsque l'épaisseur de la couche de métal a atteint l'épaisseur voulue, on peut retirer successivement les divers secteurs et les remplacer par d'autres, sans pour cela être obligé de démonter l'électrolyseur, ni même d'interrompre le courant ;

3° La densité des diverses couches de l'électrolyte traversé par le courant électrique est partout la même, grâce au mou-

vement de rotation de la cathode qui les agite et les mélange sans cesse et, par conséquent, empêche le liquide de se saturer vers le fond et de s'appauvrir dans les régions supérieures du bain.

Il n'y a donc pas nécessité de faire circuler l'électrolyte d'un électrolyseur à un autre, ou d'y injecter de l'air sous pression.

Surface des anodes et des cathodes. — La surface des anodes par cuve varie de $2^{m2}25$ à 30^{m2} suivant les usines. A l'affinerie Hilarion Roux, à Marseille, elle est de 22^{m2} et la distance entre les anodes et les cathodes est de $0^{m}05$. A Pembrey (Elliots Metal C°) la surface des anodes par cuve est de $2^{m2}80$ et la distance entre les électrodes de $0^{m}06$. A Hambourg cette surface est de 15^{m2} et la distance de $0^{m}065$. La surface des cathodes est généralement la même que celle des anodes. Elle varie de $2^{m2}25$ à 46^{m2} par cuve. D'après Gore, elle est de 3^{m2} à Pembrey, avec 48 cuves en série; à Hambourg de 15^{m2}, avec 120 bains en série; à Biache de $2^{m2}10$, avec 20 cuves; à Marseille de $22^{m2}55$, avec 40 cuves; et enfin à Oker de $45^{m2}75$, avec 40 bains.

L'électrolyte. — Dans toutes les usines l'électrolyte se compose d'une dissolution acide de sulfate de cuivre. Cette dissolution doit être aussi pure que possible, si l'on veut que la précipitation marche rapidement et que le cuivre obtenu soit pur; on la prépare en dissolvant dans l'eau du sulfate de cuivre et en ajoutant à cette solution une certaine quantité d'acide sulfurique. La solution doit être assez riche en sulfate de cuivre sans en être toutefois saturée; elle ne doit pas non plus renfermer trop d'acide sulfurique libre, car durant l'électrolyse il pourrait se produire au positif un dégagement d'oxygène qui, en donnant lieu à des phénomènes de polarisation, occasionnerait une perte d'énergie.

Le bain recommandé par Elmore se compose de 3 parties de sulfate de cuivre pour 1 partie d'acide sulfurique et 20 parties d'eau. On l'additionne de temps en temps d'acide. La densité de courant doit être, d'après cet électro-chimiste, de 1,8 ampère par décimètre carré. L'électrolyte utilisé à Eguille se compose de 15 0/0 de sulfate de cuivre, de 5 0/0 d'acide sulfurique et de 80 0/0 d'eau. Thoferhn recommande les proportions suivantes pour l'affinage des cuivres bruts de 92 à 98 0/0, avec un régime de 0,3 ampère par décimètre carré :

Sulfate de cuivre.....	150	parties.
Acide sulfurique.....	50	—
Eau —	800	—

Pour les cuivres bruts, avec des anodes oxydées et un régime de 0,50 ampère par décimètre carré, il faut augmenter la proportion de sulfate et d'acide libre et prendre :

Sulfate de cuivre.....	200	parties.
Acide sulfurique.....	55	—
Eau —	745	—

Pour les cuivres sortant du convertisseur, avec une teneur de 98 à 99 pour 100, puis convenablement oxydés, le régime pourra s'élever à 0,80 ampère et l'électrolyte aura la composition suivante :

Sulfate de cuivre.....	250	parties.
Acide sulfurique.....	60	—
Eau —	690	—

La densité des électrolytes employés dans les diverses usines d'affinage varie donc passablement ; elle est généralement entre 1,125 à 1,195. A l'usine Hilarion Roux, à Marseille, elle est de 1,125 à 1,145 ; à celle de Biache, de 1,150 ; à celle de Pembrey, de 1,125, etc.

La température de l'électrolyte doit être assez élevée et toujours maintenue uniforme. La chaleur favorise du reste l'électrolyse, maintient le liquide plus homogène, le rend plus fluide, augmente par conséquent son pouvoir diffusif et facilite la marche des courants qui se produisent au sein du liquide. Les réactions auxquelles donne lieu l'acide sulfurique libre augmentent déjà la température du bain, et comme on est forcé d'en rajouter de temps en temps pour remplacer celui qui a été dépensé, il se produit de ce fait aussi une légère augmentation de la température. Lorsque les bains sont froids, on est obligé d'avoir recours au chauffage.

Le meilleur procédé à suivre consiste à injecter dans l'électrolyte avant son arrivée dans les cuves un jet de vapeur qui, en s'y condensant, remplace en même temps l'eau qui s'est évaporée. La température généralement adoptée varie entre 20 et 25° centigrades : dans quelques usines elle s'élève davantage en été.

Circulation de l'électrolyte. — Il est important d'assurer une circulation continue de l'électrolyte d'un bout à l'autre de la série des cuves. On a déjà vu dans un des chapitres précédents que lorsque la solution électrolytique n'est pas maintenue constamment homogène, soit par circulation, soit par agitation, elle s'enrichit en métal dans les couches inférieures et devient plus riche en acide dans les couches supérieures, de sorte que les anodes se dissolvent plus rapidement en haut qu'en bas, s'y rompent quelquefois et tombent sur le fond des cuves. Par suite, le dépôt sur les cathodes ne se forme pas régulièrement et celles-ci augmentent plus vite d'épaisseur à la partie inférieure qu'à la partie supérieure. Le métal qui s'y dépose n'est d'ailleurs pas aussi pur, et il se produit des phénomènes de polarisation. Dans toutes les affineries, l'élec-

trolyte s'écoule d'un réservoir plus élevé dans les cuves, d'où il est conduit dans un bac inférieur et ramené de là par un injecteur dans le bac de distribution. Les cuves électrolytiques sont ordinairement disposées en cascade, et le liquide passe d'une cuve dans l'autre au moyen de siphons. A Biache, cependant, toutes les cuves sont sur un même niveau et communiquent entre elles près du fond. Lorsque le liquide est trop riche en sulfate de fer, on le fait couler à l'aide de siphons dans un réservoir placé à un niveau inférieur à celui des cuves ; on l'y abandonne à une cristallisation, puis on le ramène dans un bac distributeur au moyen d'une pompe, puis on le conduit de nouveau dans les cuves électrolytiques.

Dans certaines usines, l'électrolyte est maintenu en agitation continuelle par injection d'air sous pression à la partie inférieure des cuves.

Cette injection d'air permet d'augmenter en toute sécurité l'intensité du courant de 0,3 à 0,5 et même 1 ampère par décimètre carré.

Purification de l'électrolyte. — Dans la plupart des usines l'électrolyte est purifié par cristallisation, quoique cette méthode soit plus dispendieuse que les méthodes chimiques. L'électrolyte peut, en effet, être épuisé par injection d'air sous pression. La température de l'électrolyte doit être d'environ 35° (Thoferhn). S'il renferme du bismuth et de l'antimoine, il doit être conduit dans un appareil spécial où il est traité par des sels basiques et de l'oxyde de cuivre, pendant qu'on y fait barboter de l'air.

L'électrolyte est ensuite filtré, acidulé et renvoyé aux électrolyseurs.

Résistance de l'électrolyte. — Plus les électrodes sont grandes et plus elles sont rapprochées, moins la résistance est élevée. Il est toujours utile de déterminer cette dernière et

de la diminuer autant que possible, car on perd à la vaincre une partie de l'énergie du courant. Pour déterminer cette résistance, il faut connaître la composition et la température de l'électrolyte, les dimensions des électrodes et la distance entre elles. La résistance de l'électrolyte entre deux électrodes de 1 mètre carré et distantes l'une de l'autre de 0^m01, varie généralement de 0,01 à 0,03 ohm.

A l'affinerie Hilarion Roux, à Marseille, avec 22 mètres carrés d'anodes dans chaque bain et une distance de 5 centimètres entre les électrodes, la résistance est de 0,00046 ohm, celle des 40 bains est de 0,0184 ohm.

A l'usine Pembrey, avec des électrodes distantes de 0^m075 et une densité de courant de 1,19 ampère par décimètre carré, la résistance est de 0,0016 ohm.

A l'affinerie de Hambourg, la résistance n'est que de 0,000 84 ohm par bain possédant 15 mètres carrés d'anodes avec une distance de 0^m065 entre les électrodes. Les bains, au nombre de 120, sont couplés en tension et parcourus par le courant fourni par deux machines Gramme couplées en tension, donnant un courant total de 300 ampères maximum, sous une différence de potentiel de 27 volts. La force électromotrice aux bornes des cuves est donc de $\frac{27}{120} = 0{,}225$ volts.

De la densité du courant et de la vitesse de précipitation. — Vu le prix très élevé d'un stock de cuivre en traitement, on cherche à faire déposer ce métal aussi vite que possible et sur une surface minima de cathodes. La vitesse de précipitation du cuivre est toutefois limitée par la nature et la quantité d'impuretés contenues dans le métal à affiner et le degré de pureté que doit avoir le cuivre que l'on cherche à produire. La densité du courant est ainsi limitée par la perte *d'énergie* due à la polarisation. Lorsque la vitesse de précipi-

tation est trop grande, le cuivre obtenu risque d'être moins pur et de perdre, par conséquent, de sa valeur, et la dépense d'énergie nécessaire pour vaincre la polarisation est plus élevée; par contre, lorsque la vitesse de précipitation est trop faible, l'intérêt perdu sur le stock de cuivre est plus fort.

A l'affinerie de Hambourg, la densité du courant est de 0.91 ampères par décimètre carré; à l'usine de Marseille, elle est de 0,101 pour la même surface. A l'usine de Biache elle est de 0,212 ampère et à celle de Pembrey de 1,19 ampère.

La quantité de métal déposé varie dans ces diverses usines entre 2,78 grammes à 35,11 grammes par décimètre carré et par 24 heures.

Traitement des boues. — Les boues argentifères et aurifères recueillies dans les cuves électrolytiques sont lavées à l'eau par décantation. Cette eau est ensuite utilisée pour la préparation de l'électrolyte. Les boues lavées sont séchées, puis débarrassées des fragments d'anodes, qui sont repassés à la fonte pour anodes. La boue fine est ensuite essayée pour en déterminer la teneur en métaux précieux et est vendue à un affineur ou fondue avec de la litharge et des fondants appropriés, de manière à obtenir un plomb qui est ensuite coupellé.

Dans plusieurs usines, les boues débarrassées des fragments d'anodes, puis lavées et séchées, sont fondues et le métal obtenu est affiné électrolytiquement par le procédé Mœbius.

Dépense de force et d'énergie électrique. — La proportion de cuivre obtenue par rapport avec la force et l'énergie électrique dépensées varie beaucoup dans les différents établissements.

A l'usine de Hambourg, avec 2 machines Gramme n° 1, couplées en tension, consommant 12 chevaux de force et

donnant 300 ampères sous 27 volts, soit 8.100 watts, la quantité de cuivre déposée par jour est de 900 kilogrammes.

A Oker, avec une dynamo Siemens C^1, consommant 5 chevaux de force et donnant 1.000 ampères sous 3,5 volts, c'est-à-dire 3.500 watts, la quantité de cuivre déposée par jour est d'environ 350 kilogrammes.

A Bridgeport, dans le Connecticut, chaque machine dynamo Mather, consommant 60 chevaux de force et fournissant 40.000 watts, dépose environ 4.980 kilogrammes de cuivre par jour. Cette dernière usine affine la production entière de la *Parrot Silver and Copper Company*, de Butte (Montana). Le cuivre traité est à 98 0/0 de pureté et renferme de 2 à 3 kilogrammes d'argent par tonne.

AFFINERIES DE CUIVRE DE L'ANACONDA MINING COMPANY

Parmi les nombreuses affineries de cuivre, les deux usines de l'Anaconda Mining Company viennent en première ligne. La première, installée à Anaconda, produit journellement, suivant le rendement des mines, de 100 à 120 tonnes de cuivre pur par jour ; la seconde, établie à Baltimore affine de 80 à 100 tonnes par 24 heures. Nous décrirons très sommairement l'installation de l'usine d'Anaconda pour en montrer l'importance.

Le matériel mécanique se compose d'un moteur de 800 chevaux, d'un moteur Compound de 400 chevaux, de deux machines à triple expansion de 900 chevaux chacune. Les dynamos pour l'électrolyse, du type Westinghouse, sont au nombre de 8, dont 5 de 270 kilowatts chacune, et 3 de 220 kilowatts chacune.

Une de ces dernières, couplée à un moteur séparé, sert de réserve, les sept autres assurent la marche normale de

l'usine. Deux dynamos servent à l'éclairage des ateliers et à la mise en marche des moteurs électriques qui actionnent les ponts roulants et les grues des salles d'électrolyse, ainsi que les autres machines. Un compresseur d'air de 30 chevaux pour l'actionnement des pompes à électrolyte complète ce matériel installé dans un magnifique hall.

Les chaudières sont au nombre de 8, sur lesquelles 6 sont continuellement en service et peuvent produire 24.661,98 kg. de vapeur par heure. Avec les deux chaudières de réserve, la production de vapeur peut être portée à 30.942,6 kg. L'énergie totale produite permet d'affiner au maximum 150 tonnes anglaises (1 tonne = 1.016 kg.) de cuivre par 24 heures. La dépense d'énergie est d'environ 17,5 chevaux par tonne de cuivre déposé.

Deux immenses salles d'électrolyse, mesurant chacune 5.395 m², renferment chacune 600 cuves électrolytiques. Ces dernières, en bois et doublées de feuilles de plomb, sont groupées par séries de 10 sur un même bâti de fondation, bien isolé et formant un plan incliné, de manière à assurer l'écoulement de l'électrolyte. 20 séries constituent un système et sont alimentées par un même circuit. Chacun des 3 systèmes possède ses puits de déversement, ses pompes, ses ponts roulants et ses grues. La charge de chaque cuve est d'environ 4 tonnes de cuivre. Les cathodes reposent sur des barres de fer dont une des extrémités s'appuie sur l'un des conducteurs.

Les anodes sont suspendues entre les cathodes par des supports en fer placés transversalement et reposant par l'une de leurs extrémités sur l'autre conducteur. La densité de courant est de 0,5 à 0,6 ampère par décimètre carré d'anodes.

Un dispositif fort ingénieux permet de contrôler la marche *des 1.200 électrolyseurs*. Cet appareil se compose d'un col-

lecteur faisant un tour entier en 60 minutes et formé d'autant de segments qu'il y a de groupes de cinq cuves.

Deux balais qui frottent sur ce collecteur établissent à chaque instant les connexions avec un groupe et un voltmètre enregistreur. La purification de l'électrolyte est obtenue chimiquement, et non par cristallisation comme cela se pratique dans les autres affineries.

L'usine fabrique aussi des plaques et des cylindres de cuivre selon le procédé Thoferhn. La cathode est constituée par un mandrin creux mesurant $2^{m}40$ de longueur, $0^{m}90$ de diamètre, et animé d'un lent mouvement de rotation. Afin de rendre le dépôt bien homogène et peu susceptible de s'effeuiller, de nombreux jets d'électrolyte viennent continuellement frapper la cathode pendant qu'elle tourne.

La densité de courant employé est de 1,66 à 3 ampères par décimètre carré. Dès que le dépôt a atteint l'épaisseur voulue, on enlève le cylindre de la cathode. S'il est destiné à la fabrication de câbles, on le place sur un tour spécial où une scie le débite en lanières qu'on étire ensuite. Lorsque l'on veut préparer des plaques, on trace avec un enduit isolant une ligne horizontale sur la cathode avant son immersion dans le bain. On obtient ainsi un cylindre portant une fente latérale. La plaque est déroulée, puis passée au laminoir, d'où elle sort parfaitement plane.

Le personnel ouvrier se compose de 120 personnes.

Le prix des journées est de 15 francs et le combustible revient à 25 francs la tonne, de sorte que les frais d'affinage sont relativement élevés.

Le prix de revient d'une tonne de cuivre est de 70 francs, déduction faite des métaux précieux retrouvés dans les boues. La conductibilité du cuivre produit est de 98 0/0.

Le traitement des boues est fait par le procédé chimique ordinaire, et la production mensuelle est de 542,5 kg. d'argent et de 2.325 kg. d'or.

AFFINERIE DE CUIVRE DE LA GUGGENHEIM SMELTING COMPANY

L'affinerie de cuivre de la Guggenheim Smelting Company établie à Perth-Amboy (États-Unis), produit annuellement 10.000 tonnes de cuivre pur.

Cette installation, qui est très bien organisée, comprend deux dynamos de 180 kilowatts, actionnées chacune directement par deux moteurs à vapeur à triple expansion. Ces deux dynamos sont du type multipolaire à huit pôles, à enroulement shunt ; l'induit est du genre Gramme. Elles fournissent respectivement aux bornes 1.500 ampères et 120 volts. Une troisième dynamo fournit le courant nécessaire à la préparation de minces feuilles de cuivre destinées à servir ensuite de cathodes dans les bains d'affinage. Cette machine à 4 pôles, débite 1.000 ampères sous 12 volts ; elle est excitée séparément par un courant du circuit d'éclairage. Deux autres dynamos de 40 kilowatts fournissent, l'une le courant au circuit de l'éclairage, l'autre à des moteurs électriques. Ces derniers, employés à divers travaux, varient en puissance de 7,5 à 50 chevaux. Le cuivre qui arrive à l'usine est refondu dans des fours à réverbère et coulé en anodes. Ces dernières sont rectangulaires et portent deux projections venues de fonte, destinées à les suspendre dans les bains. Les cathodes sont recourbées à l'une de leurs extrémités dans le même but. Les cuves électrolytiques au nombre de 360, sont construites en pitchpin de 0^m05 d'épaisseur. Elles mesurent 3^m de long, 0^m45 de large et 0^m90 de profondeur. Elles sont disposées en gradin sur plusieurs lignes. Chaque *cuve est à une différence* de niveau de 0^m05 de ses voisines,

de manière que la circulation de l'électrolyte puisse s'effectuer naturellement jusqu'au puits terminant chaque rangée, d'où il est ramené par une pompe dans la cuve la plus élevée.

Chaque cuve contient 22 anodes et 23 cathodes. La densité de courant est de 0,33 ampère par décimètre carré d'anode. Le nombre de bains en fonctionnement continu est de 356. Il y a toujours 4 bains mis hors circuit pour l'enlèvement des produits et le nettoyage.

L'électrolyte renferme 16 0/0 de sulfate de cuivre, et 5 0/0 d'acide sulfurique libre.

Les boues argentifères et aurifères recueillies dans les bains sont lavées, séchées, fondues. L'argent aurifère ainsi obtenu, s'affine suivant le procédé Moebius dont nos lecteurs trouveront plus loin une description. La quantité d'argent aurifère traité annuellement par ce procédé est de 900 kilogrammes.

FABRICATION D'OBJETS MÉTALLIQUES PAR VOIE ÉLECTROLYTIQUE

Les premières tentatives importantes pour la confection de feuilles de cuivre par dépôt furent faites par Gerrish Farmer à l'aide d'une cathode cylindrique rotative faisant environ 50 tours à la minute. Cette cathode était recouverte d'un produit bon conducteur et qui permettait d'en détacher le dépôt formé. Aux endroits où on ne voulait pas que le cuivre se précipite, on traçait sur une génératrice un pointillé de vernis isolant, qui déterminait une ligne de rupture facile. Cette ligne permettait de détacher la feuille de cuivre formée par le dépôt de cuivre.

Elmore fit de nombreuses tentatives du même genre, en y apportant toutefois quelques perfectionnements. Son procédé était surtout destiné à la confection de tubes de cuivre. Le dépôt formé sur la cathode tournante était continu, et le métal *déposé* était laminé au fur et à mesure de la précipitation,

molécule par molécule, pour ainsi dire, au moyen de galets en agate qui possédaient un mouvement de va-et-vient continuel, suivant la génératrice du cylindre. Ce procédé expérimenté dans plusieurs usines, dut être abandonné. Cependant, une usine y fit quelques modifications qui lui permirent de continuer.

D'autres essais analogues ont encore été tentés, mais leur énumération serait longue et d'ailleurs sans profit.

Voici deux brevets récents ayant trait à la confection de tubes de cuivre électrolytique comprimé, et à la préparation d'autres objets dont la forme extérieure est celle d'une surface de révolution.

Il va sans dire qu'il ne manque pas de dispositifs à adopter. Nous ne décrivons ces deux brevets que dans le but de donner une idée générale des méthodes suivies pour la confection par électrolyse d'objets en métal.

Le premier brevet, pris par la *Société des Cuivres de France*, consiste à produire un dépôt métallique sur des cylindres lamineurs reliés au pôle négatif d'une source d'électricité, et placés avec des anodes de forme voulue dans le bain électrolytique. Le dispositif adopté est représenté par les figures 70 et 71. La première est une coupe longitudinale, et la seconde une coupe latérale de la cuve électrolytique et des appareils y contenus. La marche du procédé est la suivante : Dans un bac *a*, renfermant l'électrolyte, sont placés deux cylindres lamineurs *b* et *c*, disposés soit l'un sur l'autre, soit l'un contre l'autre. Dans les figures 70 et 71, extraites du brevet, les deux cylindres sont placés l'un sur l'autre. Le rouleau inférieur *b* reçoit son mouvement de rotation par l'intermédiaire de la poulie *f*, et tourne sur des paliers en matière isolante ; ceux-ci portent aussi les coussinets mobiles

dans lesquels tourne le cylindre *c*, entraîné par le mouvement de rotation dont est animé le cylindre *b*, contre lequel il est maintenu soit par sa propre pesanteur, soit au moyen de poids ou de ressorts. Ces deux cylindres en tournant l'un sur l'autre écrasent donc au fur et à mesure le métal qui se dépose sur eux et lui donnent ainsi plus de cohésion.

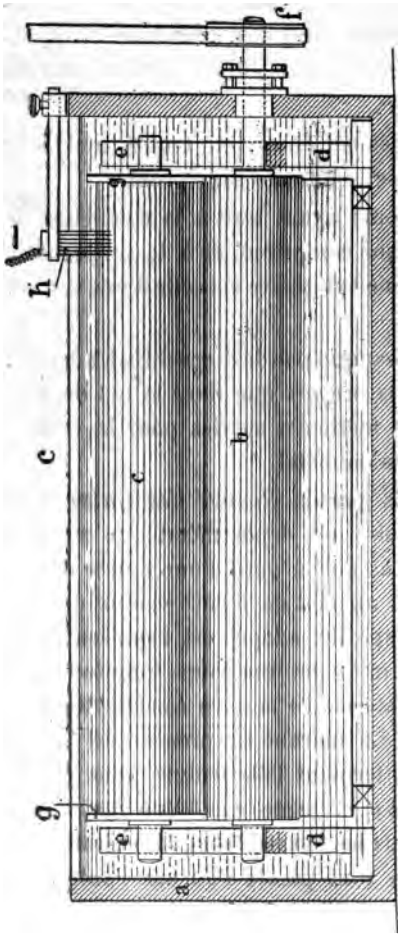


Fig. 70. — Coupe longitudinale d'un électrolyseur pour la fabrication des tubes de cuivre.

Au commencement de l'opération ils ne doivent cependant pas se toucher, car le frottement enlèverait la couche de plombagine ou de toute autre matière conductrice dont on est obligé de les revêtir. Pour éviter ce frottement tout en permettant au courant de passer et au cylindre supérieur de recevoir son mouvement de rotation, on place à chacune de ses extrémités des bagues de cuivre *g* de quelques millimètres d'épaisseur.

Lorsqu'il s'est formé sur toute la surface des cylindres un dépôt de cuivre suffisamment épais pour qu'on puisse les laisser tourner l'un sur l'autre sans danger, on enlève les bagues g. Les cylindres lamineurs sont reliés au pôle négatif de la dynamo par l'intermédiaire d'un peigne h qui frotte sur le cylindre supérieur. Les anodes k et l doivent avoir une forme en rapport avec celle des cathodes b et c. Pour produire des tubes de large diamètre destinés à faire des plaques de cuivre, on utilise le dispositif représenté par la figure 72. Cette disposition permet d'obtenir en même temps un tube de gros diamètre sur le cylindre b, et deux tubes de petit diamètre sur les petits cylindres c^1 et c^2, tout en n'employant qu'une cuve de dimension assez restreinte.

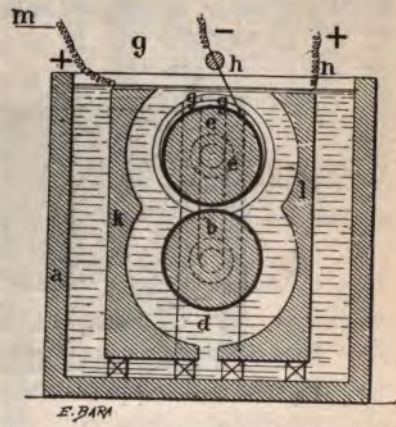


Fig. 71. — Coupe transversale d'un électrolyseur pour la fabrication des tubes de cuivre.

La *Société des Cuivres de France* a également pris un brevet pour la préparation d'objets en métal par voie électrolytique. Ce procédé a spécialement pour but la confection d'objets dont la forme extérieure est celle d'une surface de révolution. Il consiste à employer des cathodes ayant la forme des objets à fabriquer, et tournant autour de leur axe devant des anodes de forme appropriée.

Les cathodes peuvent être en métal ou en toute autre matière rendue conductrice, et doivent de préférence être placées de manière à ce que leur axe soit vertical. Leur

mouvement de rotation ne doit pas être trop rapide afin de ne pas remuer les boues déposées sur le fond de la cuve.

Les anodes sont disposés de telle sorte que l'on puisse obtenir sur les cathodes un dépôt métallique plus épais à certains endroits qu'à d'autres, ainsi que peut l'exiger la configuration des objets à produire. Lorsque la cathode ne doit pas faire partie de l'objet fini, il faut la recouvrir d'une couche de plombagine qui permette de la débarrasser ensuite de son enveloppe métallique. Si la configuration de la pièce

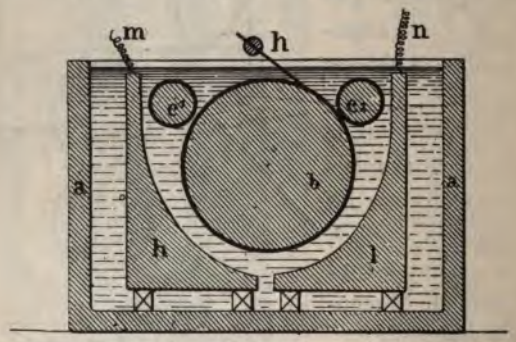


Fig. 72. — Dispositif adopté pour la confection de plaques de cuivre.

est telle que l'on ne puisse la sortir de son revêtement de métal, on la construit en plusieurs pièces, ou bien encore en alliage fusible ou en toute autre substance facile à fondre, que l'on recouvre après modelage d'un enduit bon conducteur.

Les figures ci-après désignées qui sont extraites du brevet feront mieux comprendre le dispositif adopté.

La figure 73 représente une coupe d'une cuve disposée pour confectionner par dépôt électrolytique un projectile à mitraille. La figure 74 représente à peu près le même dispositif, car il n'y a que la partie supérieure de l'anode qui diffère de forme.

La figure 75 est une coupe d'une cuve pour la fabrication de vases et de bassins. La figure 76 représente le plan de l'anode utilisée à cet effet. Dans ces diverses figures, *a* représente la cuve, *b* l'électrolyte, *c* l'anode, et *d* la cathode.

Dans les figures 73 et 74, l'anode *c* entoure la cathode, et est construite de façon à ce que la distance entre elle et celle-ci varie inversement avec l'épaisseur du métal à déposer sur certains points. C'est ainsi que la forme concave du fond de l'anode détermine une concavité correspondante, mais

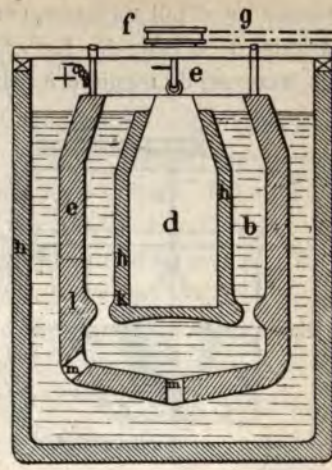


Fig. 73. — Cuve disposée pour la confection de projectiles.

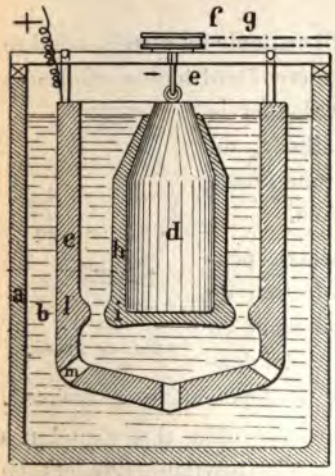


Fig. 74. — Cuve disposée pour la confection *des projectiles.*

opposée à la partie inférieure de l'objet à fabriquer, tandis que le rebord *k* de ce dernier est produit par la bordure intérieure *l* de l'anode.

Dans la figure 74 la partie supérieure de l'anode est cylindrique et celle de la cathode conique, de sorte que le dépôt métallique va en diminuant d'épaisseur à mesure que la distance entre les deux électrodes augmente.

Le parallélisme des deux électrodes de la figure 73 occasionne un dépôt uniforme sur les parties coniques et cylindriques de la cathode. Les anodes sont généralement percées de trous *m*, de manière à permettre au sédiment qui peut se former de les traverser et, par conséquent, de se déposer sur le fond du bac.

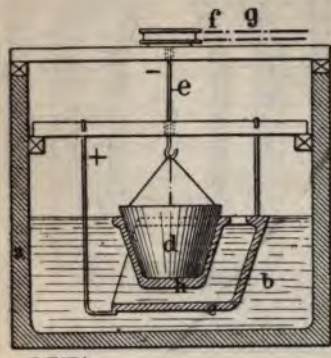


Fig75. — Cuve pour la fabrication de vases et de bassins.

Le dispositif adopté, figure 75 est destiné à la fabrication de bassins ayant un fond plus épais que les parois. Dans ce but, la distance entre l'anode et la cathode est moins grande au fond que sur les côtés. L'anode n'enveloppe, en outre, que partiellement la cathode, ce qui varie ainsi la superficie relative des deux pièces.

Il est évident qu'une cuve peut contenir un certain nombre d'anodes et de cathodes, ces dernières étant toutes actionnées par le même arbre. Au lieu de donner le mouvement de rotation à la cathode, on peut tout aussi bien employer une anode tournant autour d'une cathode fixe.

Fig. 76.
Plan de l'anode.

Les deux procédés décrits ci-dessus peuvent être utilisés pour la confection de tubes et autres objets, non seulement en cuivre, mais aussi en tout autre métal donnant facilement par l'électrolyse un dépôt solide et cohérent.

Des recherches que nous avons exécutées il y a quelques années déjà pour la confection électrolytique d'objets en métal et que nous avons reprises à la suite d'autres essais,

nous ont permis d'établir un procédé industriel pour la préparation de pièces en métal ou en alliage, d'un brillant pareil à celui que l'on obtient par le brunissage le plus soigné. Ce procédé nous a permis de préparer à des prix de revient excessivement bas, des feuilles de toutes épaisseurs en métal ou en alliage doré, argenté, nickelé, etc. Il peut servir en outre à confectionner des réflecteurs de toutes formes, des lettres d'enseignes, des pièces d'argenterie et de batterie de cuisine, ainsi qu'une quantité d'articles variés.

Nos lecteurs nous excuseront de ne pas leur donner la description de notre manière de procéder. Avant de faire connaître ce procédé, nous tenons à le mettre en exploitation, ce qui sera très probablement fait à l'apparition de ce volume.

CHAPITRE XIII

MAGNÉSIUM — SODIUM — POTASSIUM

EXTRACTION DU MAGNÉSIUM

Le magnésium, métal blanc plus léger que l'aluminium (densité = 1,74), n'a pas reçu d'application industrielle ; aussi ne nous y arrêterons-nous pas. On a cherché à l'employer dans quelques cas pour l'affinage de certains métaux au lieu de l'aluminium. Malgré son peu d'applications, de nombreux inventeurs ont cherché à extraire ce métal électrolytiquement par voie aqueuse et par voie en fusion.

E. Reichardt, ainsi que Fischer, ont essayé de l'extraire de la carnallite et de la tachydrite. Le premier de ces minéraux est un chlorure de magnésium et de potassium, le second un chlorure de magnésium et de calcium. R. Grætzel a préparé du magnésium par électrolyse de carnallite en fusion dans un électrolyseur disposé de manière que le magnésium produit soit maintenu à l'abri de l'air par le passage d'un courant de gaz inerte, dans l'enveloppe qui entoure la cathode. La carnallite en fusion est, en effet, plus lourde que le magnésium, de sorte que ce dernier, au fur et à mesure qu'il est mis en liberté à la cathode, vient surnager sous forme de globules qui brûlent à l'air.

Un mélange en fusion de quatre molécules de chlorure de magnésium et de trois molécules de chlorure de potassium, additionné d'un peu de chlorure d'ammonium, est plus léger que le magnésium et permet d'arriver plus facilement à un résultat (formule Matthiesen). Le métal se réunit au fond de la *cuve qui doit jouer le rôle* de cathode et peut en être extrait

comme nous l'avons vu au chapitre traitant de l'aluminium. Des nombreux essais tentés par voie aqueuse, aucun n'a donné de résultats satisfaisants. Nous croyons qu'il est préférable de s'en tenir à l'électrolyse en fusion, car il ne manque pas de manières d'opérer permettant d'arriver à un bon résultat. Pour l'instant ce sont les applications du magnésium qui font défaut.

EXTRACTION DU SODIUM ET DU POTASSIUM

Observations générales. — Les divers procédés proposés pour la préparation du sodium et du potassium sont basés sur l'électrolyse des chlorures de ces métaux maintenus en fusion.

De nombreux inventeurs ont cherché à produire du sodium de cette manière, dans le but de préparer de l'aluminium par réduction du fluorure et du chlorure de ce métal par le sodium. Les uns ont cherché à isoler cet élément pour le faire réagir ensuite sur les sels d'aluminium, comme c'est le cas pour le procédé Grabau, tandis que d'autres ont essayé de faire réagir directement sur des vapeurs de chlorure d'aluminium, les vapeurs de sodium qui se dégagent de leurs appareils électrolytiques, comme c'est le cas du système tenté par Bull.

On a aussi cherché à préparer économiquement le sodium pour le transformer ensuite en soude caustique en le traitant par l'eau. La réduction du sodium en soude caustique par l'eau est simple, et la séparation des métaux alcalins par électrolyse de leurs sels fondus nous paraît beaucoup plus facile à résoudre que la préparation directe de la soude par l'électrolyse d'une dissolution de chlorure de sodium. Rappelons ici que M. Castner est arrivé à résoudre cette dernière

question par l'emploi de cathodes en mercure, et que M. le Dr Kellner l'a suivi dans cette voie.

Il est à remarquer que le sodium trouve un assez grand écoulement sous forme de peroxyde de sodium, produit qu'on utilise pour le blanchiment, car il donne sous l'action de l'eau du bioxyde d'hydrogène qui possède un pouvoir décolorant énergique. Le sodium est encore employé en assez grandes quantités dans diverses usines qui préparent des produits organiques. La préparation électrolytique du sodium mérite donc d'être étudiée.

PROCÉDÉ HŒPNER, JABLOCHOFF, ROGER, GRABAU, BEKETOV

Les divers procédés brevetés de MM. Hopner, Jablochoff, Roger, Grabau, etc., consistent à électrolyser des chlorures alcalins maintenus en fusion dans une cuve électrolytique placée sur un foyer.

Hœpner, dans son brevet pris en 1885, revendique l'électrolyse du chlorure de sodium; mais, cet inventeur ne signale dans son brevet aucun dispositif soit pour recueillir le sodium, soit pour l'empêcher de s'oxyder ou de se recombiner au chlore.

Jablochoff place chaque électrode dans un tube en fer qui plonge dans la masse liquide. Ce dispositif lui permet de maintenir et de recueillir séparément le chlore et les vapeurs de sodium qui se dégagent. La cuve électrolytique se trouve placée au-dessus d'un foyer. Ce procédé n'a donné lieu à aucune application industrielle.

Roger a fait breveter un dispositif très compliqué, destiné à électrolyser du chlorure de sodium fondu. Ce dernier arrivait dans l'électrolyseur par un tuyau en communication avec un réservoir dans lequel la fonte avait lieu. Ce procédé, *qui n'eut aucun succès, a été* abandonné.

Grabau a préparé, pour sa fabrication d'aluminium, du sodium par l'électrolyse du chlorure de sodium dans l'appareil représenté par la figure 77. Cet appareil se compose d'une cuve électrolytique fermée par un couvercle que traversent des électrodes positives en charbon de cornue, et qui entourent une cloche à double paroi dont l'intérieur seul conduit le courant. Cette cloche est vissée au tube A, relié au pôle négatif de la dynamo. Le sodium qui se dégage étant plus léger que le bain, s'élève dans la cloche et s'écoule par un tuyau fixé perpendiculairement sur le tube A, jusque dans un condensateur rempli d'hydrogène ou d'azote, et plongeant dans du pétrole sous lequel se rassemble le métal. Le tube A peut être traversé d'une extrémité à l'autre par un foret qu'on actionne au moyen d'une manivelle, ce qui permet de le débarrasser de toute obstruction. Le chlore qui se dégage de l'électrolyte s'échappe par une tubulure placée au haut du creuset et peut être recueilli.

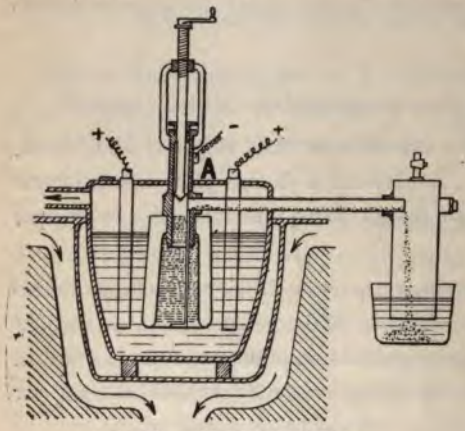


Fig. 77. — Electrolyseur Grabau.

Le procédé *Beketov* consiste à électrolyser du chlorure de sodium fondu dans un tube en terre réfractaire, placé horizontalement dans un foyer et que l'on charge de sel par une ouverture aménagée à cet effet, au milieu de sa longueur. Les électrodes sont introduites dans ce tube par ses deux

extrémités, et à travers des tubes en porcelaine, qui pénètrent plus en avant dans l'électrolyte que les électrodes. L'anode est en charbon de cornue, et la cathode un tube en fer à travers lequel le sodium coule au fur et à mesure de sa production. Au dire de plusieurs journaux techniques, un courant de 16.000 ampères, avec une force électromotrice de 5 volts décomposerait en 24 heures 815 kilogrammes de sel. Ce procédé n'a pas été utilisé.

LE PROCÉDÉ VAUTIN

Tous les procédés que nous venons de passer en revue donnent lieu à des pertes considérables; seuls les procédés de Vautin et de L. Hulin, qui utilisent également du chlorure de sodium comme électrolyte, donnent des rendements plus élevés tout en simplifiant la manipulation par l'emploi d'une cathode de plomb fondu. Ce métal en fusion joue, dans l'électrolyte des chlorures alcalins en fusion, le même rôle que le mercure dans l'électrolyte des chlorures alcalins en dissolution. Le plomb en fusion absorbe le sodium aussi facilement que le fait le mercure.

Dans l'électrolyseur Vautin, les anodes plongent dans la partie supérieure de l'électrolyte, tandis que le plomb en fusion, qui joue le rôle de cathode, se trouve naturellement au-dessous, sur le fond de la cuve.

On soutire par un trou de coulée l'alliage de plomb et de sodium, dont on peut extraire ce dernier métal par distillation. L'alliage plomb-sodium peut être utilisé à la place de sodium dans un grand nombre d'applications. En le traitant par l'eau, on peut obtenir de la soude caustique et recueillir le plomb qui servira à une nouvelle opération. M. Vautin a rendu ce procédé continu en utilisant une cuve électrolytique communiquant par le fond, au moyen d'un tuyau, avec un réservoir

dans lequel on maintient le plomb en fusion. Le plomb du réservoir est rapidement saturé de sodium. On évite ainsi les coulées et la sursaturation du plomb qui donnerait lieu à des pertes en sodium. Lorsqu'on veut préparer de la soude caustique avec le plomb saturé de sodium, on le traite par de la vapeur d'eau.

Le plomb régénéré se sépare de la soude caustique plus légère que lui, et peut absorber une nouvelle quantité de sodium.

Pour protéger les parties en fer contre l'attaque du chlore, M. Vautin plonge les pièces de fer à protéger dans du chlorure de sodium fondu, qui forme une couverte au fer. Comme électrolyte, il emploie un mélange de chlorures dont le point de fusion est moins élevé que celui du sel marin.

Pour conclure, nous devons dire que l'emploi du plomb fondu comme cathode nous paraît très avantageux, car le rendement en sodium est plus élevé. En ce qui concerne le revêtement des pièces de fer par le chlorure de sodium, nous ne pensons pas qu'il puisse longtemps rester sans se dissoudre dans le bain de chlorures.

M. Vautin n'a pas réussi jusqu'ici à mettre sur pied son procédé.

PROCÉDÉ L. HULIN (1)

M. L. Hulin, comme nous le verrons dans la suite, est arrivé d'une manière ingénieuse à vaincre certaines difficultés techniques et pratiques que présente la préparation électrolytique du plomb-sodium.

Un des plus grands obstacles à l'électrolyse continue du chlorure est, certes, l'arrêt brusque du courant, qui se reproduit périodiquement à des intervalles variant de 10 minutes à 1 heure environ.

(1) Ce procédé est exploité par la *Société anonyme des Sourdières électrolytiques.*

Le creuset qui servit aux premières expériences de M. Hulin était une simple cuve en fonte entourée d'une enveloppe calorifuge. Pour éviter la production de sodium sur les parois verticales à l'intérieur, on protégeait ces dernières par un revêtement en matière réfractaire, tandis que le fond resté nu recevait le plomb destiné à absorber le sodium. Le courant arrivait par la masse même de la cuve qui était en communication avec le pôle négatif de la dynamo. Un couvercle mobile, en matière réfractaire, muni d'un tuyau permettant de recueillir le chlore, laissait passer les cylindres de charbon constituant l'anode. La chaleur était fournie par le passage du courant au travers du bain.

Voici, dit M. Hulin, à qui nous laissons la parole (1), les phénomènes que j'ai constatés au cours de ces essais :

« Le sodium libéré au contact du plomb est parfaitement absorbé au début, mais il ne diffuse pas dans ce métal lourd, d'une façon régulière et constante ; il se forme assez rapidement, dans les couches supérieures, un alliage léger qui devient de moins en moins absorbant, le sodium arrive alors en globules brillants à la surface de l'électrolyte et, lorsqu'on agite le bain avec une tige de fer, on provoque une forte apparition de ces globules qui se réunissent en larges ménisques flottants et brûlent assez lentement pour qu'on puisse les récolter dans une cuillère de fer appropriée.

« Mais tout le sodium qui s'échappe n'est pas visible, une grande partie se recombine au chlore présent autour de l'anode, le bain chauffe d'une façon anormale et le dégagement du chlore diminue progressivement ; puis la partie de l'anode immergée dans le bain devient subitement très lumi-

(1) Extrait de la conférence de M. L. Hulin au Congrès de Chimie appliqué à Paris, 1896.

neuse et scintillante et, chose curieuse, le bain fondu qui l'entoure ne semble plus la mouiller, on dirait que le sel en fusion roule autour du charbon sans l'humecter, on serait tenté de croire à une sorte de caléfaction ; on constate alors une forte élévation du voltage et, en moins de 20 secondes, généralement, il y a arrêt total du courant.

« Pour continuer l'opération, il faut sortir les anodes à l'air pendant quelques minutes, on constate alors que le charbon est rongé profondément aux endroits où le sodium est venu le toucher ; l'extrémité est généralement caverneuse et dentelée.

« D'autre part, la matière réfractaire isolante qui défend les parois du creuset se ronge et se désagrège vite, de sorte, qu'au bout de peu de temps, le bain devient un mélange pâteux contenant les produits de la destruction du garnissage et du charbon. On comprend le peu de service que font les anodes et les creusets dans ces conditions.

« J'ai essayé un grand nombre de compositions pour former un garnissage indestructible. La magnésie et l'alumine ont été mises à contribution sans résultat suffisant.

« La terre réfractaire dont on fait les petits creusets de Paris, employée sous forme de cylindres parfaitement cuits au préalable, donnait en raison de sa compacité, les meilleurs résultats relatifs.

« Ce n'est pas, comme on pourrait le croire, la décomposition chimique du garnissage qui se produisait, car la magnésie et l'alumine sont irréductibles par le sodium.

« Lorsque le garnissage était mal aggloméré, comme aux débuts, par suite d'un manque de savoir-faire dans sa préparation, il se désagrégeait par insuffisance de consis*tance ; lor*sque sa solidité physique fut réalisée, un autre *phénomène* vint se mettre en travers du succès, quelle que

soit sa compacité, le garnissage isolant boit l'alliage alcalin et se métallise par capillarité (1) ; il devient donc ainsi rapidement bon conducteur et constitue alors une extension de la cathode ; il s'y dégage naturellement du sodium libre, ce qui le désagrège sensiblement et augmente progressivement sa conductibilité en agrandissant la surface métallisée, de sorte que le garnissage ainsi imprégné perd son efficacité. Et, parmi toutes ces constatations, on subit toujours, comme inévitable, l'arrêt périodique et brusque du courant électrolyseur.

« Il convient de remarquer ici qu'au moment de ces arrêts, dès que la machine dynamo a été amenée au repos, il se produit dans le circuit un assez fort courant inverse, comme si le creuset électrolytique était un accumulateur. Ce courant est d'assez courte durée et la force contre-électromotrice constatée approximativement n'est guère supérieure à 0 volt 6.

« Il y a donc, dans l'appareil, formation et provision de composés parasites qui, à ce moment, entrent librement en réaction. En examinant la matière du bain, on trouve qu'elle se dissout dans l'eau avec un sensible dégagement d'hydrogène et que celle-ci devient alcaline. En étudiant cette particularité, j'ai dû admettre, d'accord en cela avec plusieurs expérimentateurs, qu'une partie du sodium qui circule dans l'électrolyte s'y dissout en formant un ou plusieurs sous-chlorures. L'addition de chlorure de potassium n'a pas changé ces résultats.

« Cet exposé met en lumière les principales difficultés que j'ai rencontrées dans l'électrolyse industrielle des chlorures

(1) Dans l'électrolyse par voie aqueuse, la densité de courant, pour la préparation de la soude et du chlore, est en moyenne de 30 ampères par *décimètre* carré, soit 25 fois moins.

fondus. J'en passe nécessairement sous silence quantité d'autres peu intéressantes et qui m'entraîneraient trop loin. On voit que toutes ces perturbations dérivent de la même cause fondamentale. C'est le dégagement du sodium à l'état de globules s'incorporant à l'électrolyte, qui cause, tant par lui-même que par la formation de sous-chlorures alcalins, tous les désordres signalés plus haut.

« Il est superflu de dire que le rendement en sodium dans l'alliage, était fort médiocre ; il était du reste très variable, dans de semblables conditions, et atteignait difficilement 30 p. 100 de ce qu'indiquait la théorie. Le voltage était aussi très irrégulier et variait de 9 à 18 volts.

Ainsi, comme on vient de le voir, la chose n'allait pas toute seule, et ce ne fut qu'après de longues et nombreuses recherches que M. Hulin essaya d'électrolyser un mélange constant et dosé de chlorure de sodium et de chlorure de plomb. Ce dernier était destiné à empêcher à la fois la présence et la formation, dans l'électrolyte, du sodium globulaire et du sous-chlorure alcalin, car l'un et l'autre eussent réduit le chlorure de plomb en donnant du chlorure alcalin normal et du plomb métallique. La mise en pratique de ce principe fut fort difficile ; mais, une fois le travail organisé, l'inventeur eut la satisfaction de voir ses prévisions pleinement réalisées. La présence du chlorure de plomb dans le bain est, en effet, favorable.

En s'électrolysant, il donne du plomb métallique partout où le sodium prend naissance, c'est-à-dire aussi bien au fond que sur les parties du garnissage qui se trouvent rendues conductrices par métallisation, de sorte que le sodium s'allie partout au plomb que le courant libère au même point que lui. L'électrolyse fonctionne d'une façon normale et continue, *sans que* l'on ait à redouter les arrêts de courant, les des-

tructions d'anode par le sodium, ni aucune des difficultés dont il a été parlé plus haut. Le chlorure de plomb doit n'être dans le bain qu'en faible proportion, car la décomposition du chlorure de sodium serait annulée par un excès du premier.

D'autre part, pour que le fonctionnement soit continu, il faut nécessairement que le mélange soit de composition constante, ce qui exige une alimentation rigoureusement proportionnelle et absolument constante en chlorure de plomb.

C'est par la combinaison suivante, qui est la caractéristique de son procédé, que M. Hulin parvint à ce résultat.

L'électrolyseur constitué, comme précédemment, d'une cuve en fonte avec garnissage isolant, d'anodes en charbon pour le chlore et d'une cathode en plomb, renferme du chlorure de sodium fondu. Mais, en plus, dans ce bain sont complètement immergés des récipients ouverts, en charbon ou mieux en terre réfractaire, contenant du plomb métallique n'ayant aucune relation, ni aucun contact avec le plomb de la cathode. Une dérivation prise sur le pôle positif amène, à l'aide d'une tige en charbon, une fraction de courant déterminée dans ces récipients de façon à ce que le plomb qu'ils contiennent fonctionne comme anode partielle et supplémentaire. Pendant l'électrolyse, la formation du chlore se répartit sur l'ensemble du système ; la plus grande partie se dégage librement sur les charbons, tandis que le reste, se portant sur le plomb, y forme du chlorure de plomb qui se répand continuellement dans l'électrolyte, dans l'exacte proportion qui lui est assignée par l'intensité du courant dérivé à cet effet du pôle positif.

Ce procédé fonctionne d'une façon industrielle.

Chaque électrolyseur exige environ 7 volts, y compris toutes les résistances des couplages. La densité de courant

employé peut varier de 600 à 1000 ampères par décimètre carré d'électrode; un bon régime moyen correspond à 750 ampères par décimètre carré (1).

La quantité de courant consacrée à la formation du chlorure de plomb est d'environ 12 p. 100 de l'intensité totale.

C'est évidemment un sacrifice sensible, mais l'opération électrolytique est rendue tellement normale, que le rendement final peut être considéré comme un excellent résultat pratique.

Le rendement par cheval-heure dépensé par l'arbre de la dynamo, est de 81 gr. de chlore et de 50 gr. de sodium métallique, soit par cheval métallique et par jour, en comptant un arrêt moyen de une heure, 1 kil. 850 gr. de chlore gazeux et 1 kil. 240 gr. de sodium métallique, ce qui correspond à 2 kil. 350 gr. de soude titrant 72° anglais et 5 kil. 100 de chlorure de chaux à 105/110 Gay-Lussac.

L'alliage plomb-sodium ainsi obtenu contient couramment de 23 à 25 p. 100 de sodium en poids; en peut même facilement atteindre à 0 p. 100. C'est un produit très cassant, gris avec reflets bleu foncé, dont la texture varie considérablement pour de faibles écarts dans la composition. Il est quelquefois grenu et friable, d'autres fois compact, à cassure conchoïde et brillante, mais le plus souvent cristallin. Aux environs de 30 p. 100 de sodium, il est parfois pulvérulent et pyrophorique.

Sa densité varie entre 3 et 3,3.

La soude caustique est extraite de l'alliage alcalin, soit par des lessivages méthodiques, soit par l'action de la vapeur d'eau. Ce dernier moyen fournit d'emblée une soude concen-

(1) L'alliage alcalin possède une subtilité énorme et mouille les substances minérales à la température de l'opération (rouge cerise *clair*).

trée à un très haut degré et rend le plomb sous forme de métal fondu, ce qui est avantageux; mais l'opération est délicate à pratiquer.

La voie du lessivage est au contraire très facile.

La concentration, par saturation progressive sans évaporation, arrive facilement entre 750 gr. et 800 gr. d'alcali monohydraté par litre, soit 40° anglais; il reste donc peu à évaporer pour arriver au titre commercial de 60°, qui est le plus estimé des consommateurs.

Avec des précautions spéciales, on parvient à éviter toute trace de plomb dans cette soude qui est parfaitement exempte de chlorure, de sulfate, de sulfure, ainsi que de silice, d'alumine et autres composés qui se rencontrent dans les diverses variétés de soudes commerciales.

La perte en plomb est inférieure à 1/2 p. 100.

Le rendement du chlorure de sodium est très bon, les pertes par manipulation et par volatilisation n'excédant pas 4 p. 100.

Des essais ont montré que les alliages du potassium et de la potasse caustique pure pouvaient se fabriquer d'une façon identique.

L'installation d'essai (1) comprenant une turbine Hercule de 120 chevaux, une dynamo Veyher et Richemond de 2.000 ampères et 32 volts, a permis d'établir, sur 4 creusets électrolytiques, tous les éléments d'une exploitation industrielle pour la production de la soude caustique et du chlorure de chaux.

Les alliages du sodium avec le zinc, et surtout avec l'étain, s'obtiennent de la même manière. Ces derniers seront utilisés

(1) Chez MM. Matussière fils et Forest, fabricants de papiers à Modane. Ces essais ont été commencés en 1893.

avec succès comme agents réducteurs dans la préparation des bronzes et autres alliages cuivreux.

Au chapitre « *Préparation de la soude et du chlore* », nous nous occuperons d'un autre procédé de préparation de soude électrolytique par voie aqueuse, procédé également dû aux recherches de M. Hulin.

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES SUR L'EXTRACTION DES MÉTAUX ALCALINS

La préparation électrolytique du sodium et du potassium n'est guère entrée dans la pratique. Il ne faut pas songer à chauffer les cuves sur un foyer ; il est bien préférable d'utiliser le courant électrique pour y maintenir en fusion les chlorures alcalins qu'elles renferment. Cette dernière manière de procéder, est en effet, plus économique. Le chauffage extérieur est, en outre, très préjudiciable aux cuves qui sont déjà assez sujettes à être rapidement mises hors d'usage, car peu de matières peuvent résister longtemps à l'action corrosive des chlorures en fusion. Les cuves électrolytiques doivent être simplement placées sur un massif en briques, et leurs parois laissées découvertes pour que l'on puisse au besoin les refroidir avec un peu d'eau, sur les points où elles viendraient à rougir. Ce moyen permet d'éviter l'usure trop rapide d'une cuve, c'est du reste ce qui se pratique dans les usines d'aluminium avec les cuves destinées à la préparation de ce métal. Lorsque les cuves électrolytiques destinées à l'extraction des métaux alcalins doivent être en communication avec l'un des pôles du générateur électrique, c'est-à-dire jouer le rôle soit de cathode, soit d'anode, nous conseillons de les construire comme il a été expliqué précédemment, en tôle d'acier avec une garniture intérieure de 0^m10 à 0^m15 d'épaisseur, en agglomérés de charbon de cornue. Lorsque le fond seul de la cuve *à construire* doit donner passage au courant, on commencera

par y tasser une forte couche de pâte de charbon de 0m10 à 0m15 d'épaisseur, puis on revêtira les parois de la cuve d'une brasque, comme cela se pratique avec de la pâte à charbon; seulement, au lieu de cette dernière, on se servira d'un mélange composé d'alumine anhydre et d'un peu d'huile de lin. Avant d'être mise en service, la cuve ainsi préparée sera chauffée en vase clos à une température aussi élevée que possible. Pour celles qui sont seulement destinées à servir de récipient à l'électrolyte, nous recommandons de les brasquer entièrement avec de la pâte de charbon ou bien avec de l'alumine anhydre mélangée avec de l'huile ou de suivre la méthode adoptée par M. Hulin. L'alumine n'étant pas soluble dans les chlorures alcalins en fusion, donne des revêtements de longue durée. Il est bien entendu inutile de prendre de l'alumine pure, qui est trop coûteuse, car la bauxite blanche calcinée donnera un tout aussi bon résultat. On peut aussi constituer le revêtement intérieur des cuves au moyen de briquettes de magnésie ou d'alumine.

En ce qui concerne l'électrolyte, nous préférons utiliser un mélange de chlorures. De nombreux essais nous ont conduit à donner la préférence à un mélange de chlorure de sodium et de chlorures alcalino-terreux. Ces derniers sels abaissent de beaucoup le point de fusion du mélange au-dessous de celui du chlorure de sodium seul. Ce mélange est très fluide, s'électrolyse bien et attaque beaucoup moins fortement les cuves. Le sodium s'en sépare d'ailleurs beaucoup plus facilement. Il est inutile de donner la description des appareils qui ont servi à nos essais, car de nombreux dispositifs permettent d'arriver au même but. Les plus simples sont les meilleurs.

CHAPITRE XIV

AFFINAGE ÉLECTROLYTIQUE DU PLOMB ARGENTIFÈRE [1]

L'affinage électrolytique des plombs argentifères a été pratiqué pendant plusieurs années à New-York, par l'*Electro-Metal Refining C°*, puis à Rome, Utica (Etat de New-York).

Le plomb à affiner est traité presque comme le cuivre. Des plaques de plomb impur plongent dans un bain électrolytique ; elles sont suspendues à des barres posées en travers des cuves et reliées au pôle positif d'une machine dynamo. Entre ces plaques sont suspendues, de la même manière, de minces plaques en plomb pur laminé, qui sont reliées au pôle négatif de la machine dynamo.

Le bain est une solution de sulfate de plomb dissous dans de l'acétate de soude. Sous l'influence du courant, le plomb du sulfate se dépose au négatif, l'acide sulfurique mis en liberté dissout au positif une quantité de plomb équivalente ; enfin, le sulfate formé entre en dissolution, grâce à l'acétate de sodium et se décompose à son tour. Les plaques de métal à affiner sont placées dans des sacs en mousseline avant d'être mises dans le bain, de sorte que l'or, l'argent et l'antimoine, qui sont insolubles dans l'acide sulfurique, y restent renfermés sous forme de boue de couleur noir-bleue. Les métaux tels que le zinc et le fer qui se dissolvent dans le bain — ils sont électro-positifs par rapport au plomb — étant moins facilement réduits à l'état métallique, s'accumulent dans la solution. Lorsque la quantité en est trop grande, ils se déposent

(1) Voir également : L'Argent, par H. Becker. J. Fritsch, éditeur.

sur les cathodes à l'état d'oxydes qu'on peut aisément éliminer du plomb à la fusion.

L'installation de l'usine à New-York comprenait 48 cuves contenant chacune 50 anodes de 16 kilogrammes. Le plomb renfermait 5.580 grammes d'argent à la tonne. Et avec une force motrice de 12 chevaux, on traitait 10 tonnes par 24 heures. La dépense en combustible était de 67,2 kilog. de houille par tonne de métal affiné.

L'analyse des produits a donné les résultats suivants :

	Plomb brut.	Plomb raffiné.
Plomb.....	96,3600	99,9
Argent.....	0,5544	0,000068
Cuivre.....	0,315	0,0
Antimoine.....	1,070	traces.
Arsenic.....	1,22	traces.
Zinc, fer, etc....	0,4866	0,0

Le résidu riche recueilli dans les sacs de mousseline est lavé, mélangé avec du borax et du nitrate de soude, puis séché et fondu dans un creuset. L'antimoine et l'arsenic passent dans la scorie ; et l'argent forme un culot métallique au fond du creuset. La scorie est mise en digestion dans l'eau pour dissoudre l'arséniate de soude qu'on fait cristalliser. Quant à l'antimoniate de soude, il est réduit par fusion avec du charbon.

Au dire du professeur Barker, de Philadelphie, le prix de revient n'a été que de 10 fr. par tonne, tandis que le traitement par voie sèche du plomb argentifère revient à environ 30 francs par tonne. Cependant, dans une installation faite sur une plus grande échelle et avec quelques modifications, à Rome (Etats-Unis), le procédé Keith fut également abandonné, parce que les bénéfices n'étaient pas suffisants.

Nous croyons intéresser nos lecteurs en donnant les résultats d'une expérience due au Dr Hampe sur l'électrolyse de 6 litres d'une solution d'acétate de plomb, acidulée avec 4 0/0 d'acide acétique et renfermant 77,92 grammes de plomb par litre. La surface des électrodes était de 13.000 millimètres carrés. L'analyse des produits a donné les résultats suivants :

	Métal brut.	Métal déposé.	Résidus.
Plomb.....	98,79767	99,99297	23,97
Antimoine.....	0,55641	0,00099	29,70
Cuivre.....	0,37108	6,00060	14,44
Argent.....	0,25400		18,435
Nickel.....	0,00730		0,090
Etain.....	0,00575	0,00041	traces.
Bismuth.....	0,00376	0,00305	11,20
Zinc.....	0,00271	0,00198	1,80
Soufre.....	0,00132		
	100,00000	100,00000	99,635

Il nous reste à décrire un procédé nouveau dû aux savantes recherches de M. D. Tommasi.

Le principe sur lequel est basé ce procédé consiste à électrolyser une solution plombique dont non seulement la résistance électrique soit excessivement faible, mais qui ne donne pas naissance à du peroxyde de plomb ($Pb\ O^2$) (1), et à prendre l'alliage argentifère lui-même pour anode, et pour cathode un disque métallique inattaquable par le bain.

(1) On sait que lorsqu'on électrolyse les solutions plombiques elles donnent presque toujours naissance à du peroxyde de plomb, lequel en se déposant sur les anodes engendre un couple dont le courant est dirigé en sens inverse du courant principal, ce qui a pour effet d'augmenter la résistance du bain et par suite la f. e-m. *nécessaire à sa décomposition.*

Sous l'action du courant, le plomb des anodes entre en dissolution et se transporte, sous forme de cristaux spongieux, sur le disque qui sert de cathode, tandis que tout l'argent contenu dans le plomb, étant insoluble dans le bain, se dépose au fond de la cuve dans un récipient perforé destiné à le recueillir(1).

Nous décrirons les diverses parties qui constituent l'électrolyseur proprement dit.

Cuve. — La cuve est constituée par une caisse rectangulaire en bois recouverte d'une couche épaisse de chatterton.

Les dimensions de cette cuve sont les suivantes :

Longueur.....	3,20 m.
Hauteur.....	1,60 —
Largeur.....	20 cm.

Disque-cathode. — Ce disque, qui a 3 m. de diamètre et 2 cm. d'épaisseur, est en bronze d'aluminium (2).

(1) Faisons remarquer à ce propos que le plomb, outre l'argent, renferme également des quantités variables, suivant sa provenance, d'antimoine, d'arsenic, de fer et de zinc.

Dans le travail électrolytique, l'antimoine et l'arsenic se précipitent en même temps que l'argent, tandis que le fer et le zinc restent dans le bain à l'état de composés solubles et ne se déposent pas.

Pour séparer l'argent de l'antimoine et de l'arsenic on le fond dans un creuset avec un mélange de borax et d'azotate de sodium. L'antimoine et l'arsenic se transforment en antimoniate et en arseniate de sodium, tandis que la totalité de l'argent reste à l'état métallique. L'argent est ensuite soumis au raffinage qui le débarrasse non seulement de quelques traces d'impuretés qu'il pourrait contenir, mais encore lui enlève le cuivre si le plomb, d'où l'argent a été séparé, en renfermait.

(2) Le disque peut être aussi formé par du cuivre, du laiton et même par de la tôle.

On pourrait se servir avec avantage de disques creux, lesquels seraient non seulement plus légers, mais encore coûteraient bien *moins cher.*

Anodes. — Les deux anodes sont en plomb argentifère. Chaque anode se compose de deux parties et chacune d'elles affecte la forme d'un quart de cercle.

Chaque demi-anode a pour rayon 75 cm., et son épaisseur est de 5 cm. ; elle est percée à sa partie supérieure et vers chacune de ses extrémités d'un trou de 2 cm. de diamètre.

Electrolyte. — Solution d'acétate double de plomb et de sodium, ou de plomb et de potassium.

Voici maintenant la marche à suivre pour extraire électrolytiquement l'argent du plomb argentifère.

On fond le plomb argentifère, puis on le coule dans des moules dont la forme et les dimensions ont été indiquées précédemment.

Cela fait, on suspend chaque demi-anode à une tige métallique placée vers la partie supérieure de l'électrolyseur et munie d'une vis sans fin et d'écrous.

Aux extrémités de ces tiges sont fixées des bornes destinées à relier électriquement les quatre demi-anodes entre elles, et le tout au pôle positif de la dynamo.

Ce dispositif a pour but, non seulement de maintenir à une distance déterminée les électrodes entre elles, mais encore de pouvoir les rapprocher lorsque cette distance deviendrait trop grande par suite de l'usure progressive des anodes.

Le disque qui constitue la cathode est placé au milieu des anodes et il est relié au pôle négatif de la dynamo au moyen d'un balai métallique frottant sur son arbre. L'électrolyseur étant monté, on y verse le bain, on ferme le circuit et l'on fait tourner le disque à une vitesse de 1 à 2 tours à la minute. Dès que le courant est établi, le plomb commence à se déposer sur le disque sous forme de petits cristaux spongieux.

Lorsque le dépôt plombique a acquis une épaisseur suffisante et que l'on juge convenable de l'enlever, on interrompt

le courant et l'on serre les racloirs (1). Par suite de leur frottement contre les faces du disque, le plomb se détache et tombe dans des gouttières inclinées qui l'amènent sur un tamis en toile métallique.

Le plomb égoutté est d'abord lavé à l'eau distillée chaude, puis soumis à une forte pression.

Le liquide qui s'écoule de la presse hydraulique est réuni aux eaux de lavage et le tout est évaporé jusqu'à ce que le liquide marque 25 à 30° Baumé, puis pompé dans les électrolyseurs.

Quant au plomb comprimé, il est chauffé dans un creuset avec 2 à 3 0/0 de charbon en poudre, et lorsqu'il est fondu on le coule en lingots.

Lorsque les anodes se sont dissoutes, on peut ou les remplacer par de nouvelles anodes ou bien retirer seulement l'argent qui s'était déposé au fond de la cuve.

Dans ce dernier cas, on soulève le disque au moyen d'un treuil, puis l'on retire le récipient perforé qui avait été placé au fond de la cuve au commencement de l'opération, et qui renferme tout l'argent abandonné par le plomb argentifère des anodes.

L'argent recueilli, lavé et séché, est fondu au creuset avec du nitrate de soude et un peu de borax et coulé ensuite en lingots. Si on voulait amener l'argent électrolytique au titre de 997 millièmes, il faudrait le soumettre au raffinage. Le coût de cette opération est d'environ 1 fr. par kilogramme d'argent brut.

(1) Les racloirs sont formés par deux lames en laiton ou en bronze d'aluminium disposées de telle façon que par un simple jeu de manivelle elles puissent se rapprocher ou s'éloigner de la face *du disque.*

PRIX DE REVIENT DE LA DÉSARGENTATION ÉLECTROLYTIQUE

Dans l'affinage du plomb la résistance du bain et la polarisation sont dues aux causes suivantes :

Au point de vue de la résistance :

1° A l'écartement des électrodes qui doit être au moins de 10 cm., car le plomb, comme l'on sait, se dépose à l'état de cristaux dont le volume est considérable (surtout lorsqu'on emploie un courant de grande intensité) et finirait par donner naissance à des courts-circuits si l'on n'écartait pas suffisamment l'anode de la cathode ;

2° Vu la faible adhérence du dépôt plombique, celui-ci ne tarderait pas à se détacher de la cathode et à tomber au fond du bain si l'on n'avait soin de le recueillir fréquemment et presque, pour ainsi dire, au fur et à mesure qu'il se dépose ;

3° A l'inégale densité des diverses couches liquides, dont la conductibilité est moindre dans les parties les moins denses.

Au point de vue de la polarisation :

A la couche d'hydrogène qui se dépose sur la cathode et qui donne naissance à un courant de sens inverse de celui du courant principal.

Dans l'électrolyseur Tommasi, la résistance du bain est considérablement diminuée à cause du rapprochement possible des électrodes qui peut aller jusqu'à 2 ou 3 cm., puisque le métal étant fréquemment enlevé, ne peut plus donner lieu à des courts-circuits ni se détacher de la cathode, et qu'en outre, par la rotation du disque-cathode, la densité du bain est partout la même.

Quant à la polarisation, elle est supprimée par la rotation du disque et par le frottement intermittent des racloirs, lorsqu'on les rapproche *contre* les faces opposées du disque pour *enlever le dépôt de plomb*.

Aux avantages déjà assez sérieux que présente ce procédé, il convient d'en ajouter un autre non moins important : nous voulons parler du choix judicieux qu'a fait l'inventeur des différents sels qui entrent dans la composition de son électrolyte. En effet, le choix d'un bon bain n'est pas chose aisée, surtout dans l'affinage du plomb, car il faut que ledit bain puisse satisfaire à un certain nombre de conditions desquelles dépend d'ailleurs la plus grande partie du succès de l'opération.

Ces conditions sont les suivantes :

1° Le bain ne doit avoir qu'une très faible résistance électrique ;

2° Il ne doit donner lieu, pendant l'électrolyse, à aucun dépôt cristallin ou amorphe sur les électrodes ;

3° Il doit fournir du plomb dans un état tel, qu'il soit assez adhérent pour ne pas se détacher du disque et pas trop adhérent pour que l'on ne puisse l'enlever au moyen des racloirs ;

4° Il ne doit dissoudre que le plomb seulement, sans attaquer l'argent contenu dans le plomb argentifère.

Cela dit, voyons à présent quel serait le coût de l'extraction électrolytique de l'argent du plomb argentifère par la méthode Tommasi.

Mais avant d'aborder cette question, il convient de dire un mot sur le rapport que l'inventeur a trouvé expérimentalement entre l'énergie mécanique consommée et les quantités de plomb et d'argent obtenues.

Parmi les nombreuses expériences que l'inventeur a faites à ce sujet, en voici deux qui peuvent être considérées comme une bonne moyenne, et qui vont nous fournir l'une la quantité de plomb (1) libérée par ampère-heure, l'autre les données

(1) L'argent n'étant pas attaqué tombe au fond du bain.

suivantes, à savoir : la surface du disque, l'écartement des électrodes, la composition du bain, l'intensité du courant et, enfin, la différence de potentiel aux bornes de l'électrolyseur et par suite la résistance du bain.

Ces essais ont été faits sur un petit électrolyseur ayant un disque de 30 cm. de diamètre et dont les deux anodes étaient en plomb argentifère contenant 5,2 0/0 d'argent.

Voici les résultats obtenus :

Durée de l'expérience		7 h.
Intensité du courant		38 A.
Poids du plomb libéré et fondu (P)		1,000 g.
Poids théorique (P')	(a)	1,037,4 g. (1)
	(b)	1,010,8 g. (2)
Différence entre P' et P	(a)	37,4 g.
	(b)	10,8 g.
Différence en centièmes	(a)	3,74 g.
	(b)	1,08 g.
Poids de l'argent précipité et fondu (A)		87 g.
Poids des anodes avant l'expérience (p)		1,902 g.
Poids des anodes après l'expérience (p')		212 g.
Différence entre p et p'		1,690 g.
Argent contenu dans 1,690 g. d'alliage (A')		87,88 g.
Différence entre A' et A		0,88 g.
Différence en centièmes		0,977 g.

D'un grand nombre d'expériences, il résulte que l'on peut prendre comme base de calcul les constantes électriques que

(1 et 2) Suivant l'équivalent électrochimique adopté :

$$38.\ 3{,}9.\ 7 = 1{,}037{,}4\ \text{g.}$$
$$38.\ 3{,}8.\ 7 = 1{,}010{,}8\ \text{g.}$$

nous donnerons plus loin, pour un électrolyseur dont la co position et les dimensions sont les suivantes :

Nombre de disques-cathodes	1
Diamètre du disque	1 m.
Epaisseur du disque	2 mm.
Hauteur de la flèche du segment immergé	40 cm.
Surface du segment immergé	2,910 cm.²
Nature du disque : cuivre (1).	
Vitesse de rotation du disque : 1 tour à la minute.	
Nombre d'anodes	2
Epaisseur des anodes	1 cm.
Composition des anodes : plomb argentifère (2).	
Distance entre les anodes	4 cm.
Distance entre une anode et l'une des faces du disque	19 mm.
Electrolyte : Acétate double de plomb et de potassium	
Intensité du courant	75 A
Résistance du bain	0,00387 Ω
F. e-m. absorbée par la résistance du bain (3)	0,29 V

D'après la loi de Ohm, si, pour une résistance donnée, vient à doubler l'intensité du courant, on doublera également sa f. e-m. Nous aurons donc pour une intensité de 150 A f. e-m de 0,58 V, soit en chiffres ronds 0,6 V, et pour 18

(1) On peut employer également le laiton ou la tôle.

(2) Ce plomb argentifère naturel provenait de l'usine de Dumont frères à Sclaigniaux (près de Liège).

(3) Le courant électrique n'a à vaincre que la résistanc bain; la force contre-électromotrice est nulle, puisque l'anod soluble et que l'eau n'est pas décomposée.

0,72 V. D'autre part, et toujours d'après la même loi, si l'on augmente la surface des électrodes, autrement dit si l'on diminue la résistance du bain proportionnellement à l'intensité du courant, la f. e-m restera toujours la même.

Si donc nous décuplions la surface des électrodes, c'est-à-dire si nous prenions un disque de 3 m. de diamètre, nous pourrions faire passer dans l'électrolyseur un courant de 1,800 A sans augmenter pour cela la f. e-m. correspondant à la résistance du bain, laquelle f. e-m restera toujours de 0,72 V.

Voici maintenant, à titre d'exemple, un devis d'installation d'une usine pouvant désargenter électrolytiquement par le procédé Tommasi de 25,000 à 30,000 t. de plomb argentifère par an :

Frais de désargentation de 25,000 à 30,000 t. de plomb argentifère par an (1).

Nombre de bains en tension : 500.
Nombre de disques-cathodes par bain : 1.
Diamètre du disque : 3 m.
Epaisseur du disque : 2 cm.
Nature du disque : Bronze d'aluminium.
Nombre d'anodes par bain : 2.
Epaisseur des anodes : 5 cm.
Nature des anodes : plomb argentifère.
Distance entre les anodes et de disque : 2 cm.
Vitesse de rotation du disque : 1 tour par minute.
Electrolyte : Acétate de plomb et de potassium.
F. e-m. par bain : 0,75 V (2).
F. e-m. pour les 500 bains : 375 V (a).
Intensité du courant : 1,800 A.

(1) Suivant que l'on travaille 300 ou 365 jours.
(2) *Exactement 0,72 V.*

Conducteur : Câble composé de 400 fils de 6 mm² de section (1).

Longueur du câble : 500 m.

Résistance du câble : 0,0035 O.

F.e-m. absorbée par le câble : 6,3 V (b).

F.e-m. totale (a + b) : 381,3 V (soit 382 V).

Puissance : 687.600 W.

Puissance de la dynamo : 721.980 W (2).

Puissance motrice : 980 Cx.

Machine à vapeur de 1,000 Cx (3)	200.000 fr.
Dynamo de 721.980 W ou 5 dynamos de 144.396 W	80.000
500 électrolyseurs y compris le bain, à 1.000 fr.....	500.000
Total...	780.000 fr.
Câble : 20.000 fr.	
Intérêts à 10 p. c. de 780.000 fr.....	78.000
— à 5 p. c. des 20.000 fr.....	1.000
Charbon à raison de 800 gr. par cheval-heure (4) à 15 fr. la tonne.....	86.400
Huile à graisser et frais divers	10.000
2 chauffeurs.....	5.000
2 électriciens.....	5.000
50 manœuvres.....	30.000
Total...	215.400 fr.

(1) Ce qui correspond à une intensité de 0,86 A : mm².

(2) Le rendement de la dynamo étant supposé de 95 p. c.

(3) Les 20 chevaux qui restent disponibles sont destinés, 4 à faire tourner les disques, et les 16 autres au transport des anodes, à la compression du plomb, et pendant la nuit à l'éclairage des ateliers.

(4) Depuis quelque temps, on construit aux Etats-Unis un nouveau type de générateur de vapeur dont la consommation de charbon médiocre par cheval-heure effectif ne dépasse pas 700 gr. pour une puissance supérieure à 60 Cx.

Plomb libéré dans les électrolyseurs.

Par bain en 1 h. (1800.3,9)	7.020 g.
Par les 500 bains en 1 h	3.510 kg.
Par les 500 bains 24 h	84.240 kg.
Par les 500 bains en une année (300 j.)	25.272 t.

Le prix de revient d'une tonne est donc :

$$\frac{215.400}{25.272} = 8{,}60 \text{ fr.}$$

Si l'on travaillait toute l'année, soit 365 jours (1), le prix de revient de la tonne de plomb serait :

$$\frac{244.523}{30.747} = 8 \text{ fr.}$$

En employant comme puissance motrice une chute d'eau, le prix de revient par tonne de plomb serait :

(a) Pour 300 journées de travail :

$$\frac{14.500}{25.272} = 5{,}08 \text{ fr. (2).}$$

(1) Les dépenses supplémentaires pour les 65 jours sont :

Charbon	18.720 fr.
Huile à graisser et frais divers	2.145
Chauffeurs	1.079
Electriciens	1.079
Ouvriers	6.500
Total...	29.523 fr.

Total des frais pour 365 jours : 215.000 + 29.523 = 244.523.

Plomb libéré pendant 65 jours : 5.475 t.

Plomb libéré pendant 365 jours : 25.272 + 5.475 = 30.747 t.

(2) Le prix de revient de la puissance hydraulique pour 300 jours de travail peut être estimé ainsi :

1.000 chevaux à 500 fr.	500.000 fr.
Dynamo de 721.980 W	80.000
500 électrolyseurs de 1.000 fr.	500.000
Total...	1.080.000 fr.

(b) Pour 365 journées de travail :

$$\frac{152.794}{30.747} = 5 \text{ fr. (1).}$$

Le coût moyen de la désargentation électrolytique du plomb d'œuvre serait donc de 6,85 fr., soit en chiffres ronds de 7 fr. la tonne (2). En comptant à 2 fr. les frais réunis de fusion des anodes et des lingots de plomb et d'argent, et à 1 fr. les quelques frais imprévus, le coût du traitement électrolytique du plomb argentifère ne dépasserait certainement pas 10 fr. la tonne, tous frais compris.

Mais si l'on considère que le plomb raffiné par les procédés ordinaires coûte au moins 5 francs en plus à la tonne que le plomb marchand, et que d'autre part le plomb électrolytique

Câble.....	20.000 fr.	
Intérêts à 10 p. c. des 1.080.000...		108.000
Intérêts à 5 p. c. du câble.....		1.000
Huile, balais pour dynamo, etc.....		1.000
2 électriciens.....		5.000
50 manœuvres.....		30.000
Total...		145.000

(1) Les dépenses supplémentaires pour les 65 jours de travail sont :

Huile à graisser, etc.....	215 fr.
2 électriciens.....	1.079
50 ouvriers.....	6.500
Total...	7.794 fr.

Les frais totaux pour 365 jours de travail seront donc : 145.000 + 7.794 = 152.794 fr.

(2) Ce prix serait un peu plus élevé si au lieu de 500 bains on n'en employait que 250 ou 300, et un peu plus faible, si l'on augmentait le nombre des bains de (1.000 à 1.200).

est bien plus pur que le plomb le mieux raffiné du commerce, on arrive à cette conclusion : que la désargentation électrolytique du plomb d'œuvre ne reviendrait en réalité que tout au plus à 5 fr. la tonne.

Malgré ces considérations, qui ont cependant leur valeur, il est prudent de prendre comme base de ces calculs le prix de 10 fr. pour traitement complet d'une tonne de plomb argentifère.

Le coût de la désargentation du plomb par les procédés chimiques actuellement en usage peut être évalué au minimum à 30 fr. la tonne (1), d'où il suit qu'en employant le procédé Tommasi on réaliserait une économie de 20 fr. par tonne.

Mais ce n'est pas tout ; par le procédé Tommasi on pourra traiter avec avantage des plombs de faible teneur en argent, 150 à 200 gr. à la tonne, et même moins si le combustible est à bon marché, ou mieux encore si l'on dispose d'une chute d'eau ; tandis qu'avec les procédés chimiques les plus perfectionnés on ne pourrait désargenter avec bénéfice que les plombs contenant au moins 400 à 500 gr. d'argent par tonne. Or, ce sont précisément les plombs pauvres qui sont les plus abondants et les plus purs, et dont il est impossible d'extraire le métal précieux à l'aide des procédés chimiques, car la valeur de l'argent ne couvrirait pas les frais de la désargentation du plomb.

Le tableau suivant fera mieux ressortir les avantages que

(1) Les fondeurs désargenteurs sont payés à raison de 250 gr. d'argent par tonne, et le coût de l'opération est de 30 fr. par tonne. Lorsque l'argent valait 200 fr. le kilog., ils recevaient 50 fr. par tonne. aujourd'hui l'argent ayant baissé de moitié, leur rémunération a subi la même diminution et est tombée à 25 fr., ce qui fait 5 fr. de perte par tonne.

présente le procédé Tommasi pour le traitement électrolytique des plombs pauvres.

Tableau comparatif de la limite que l'on peut atteindre dans la désargentation des plombs argentifères.

Teneur en argent par tonne de plomb.	Par le procédé Tommasi (à 10 fr. : t.)	Par le procédé chimique (à 30 fr. : t.)
110 gr. (1)	Bénéfice : 1 fr.	Perte : 19 fr.
150 »	» 5	» 15
200 »	» 10	» 10
250 »	» 15	» 5
300 »	» 20	» 0
350 »	» 25	Bénéfice : 5

L'affinage électrolytique est encore susceptible d'autres applications non moins importantes.

Le plomb tel qu'on le recueille dans les électrolyseurs se présente, ainsi qu'il a été dit, sous l'aspect d'une masse spongieuse composée d'une multitude de petits cristaux très légers et très plastiques.

Le plomb dans cet état constitue une excellente matière active pour les accumulateurs de n'importe quel système, et particulièrement les accumulateurs Tommasi.

En effet, la grande plasticité de ce plomb rend facile son application sur les électrodes des accumulateurs, et son extrême état de division en fait une substance éminemment propre à se transformer rapidement en peroxyde de plomb sous l'influence du courant électrique.

Actuellement le plomb spongieux employé par quelques fabricants d'accumulateurs est obtenu en précipitant l'acétate de plomb par du zinc métallique ; or, ce plomb n'est pas seulement plus cher que le plomb électrolytique, mais encore il

(1) La valeur actuelle de l'argent est d'environ 100 fr. le kilog.

est loin d'être pur, puisqu'il renferme la plupart des corps étrangers contenus dans le zinc du commerce, et notamment l'arsenic, le bismuth, l'antimoine, etc. ; or, la présence de ces corps nuit au bon fonctionnement des accumulateurs et les détériore rapidement.

Quant au prix de revient d'une tonne de plomb spongieux, il peut être évalué approximativement ainsi :

1832 kil. d'acétate de plomb à 650 fr. la tonne.	1.190,80
320 kil. de zinc à 450 fr. la tonne.....	144,00
Main-d'œuvre.....	20,00
Total.....	1.354,80

L'acétate de zinc qui résulte de cette opération n'ayant point d'applications industrielles, sa valeur commerciale est tout à fait insignifiante, pour ne pas dire nulle.

Par le procédé électrolytique, le coût d'une tonne de plomb spongieux et chimiquement pur reviendrait à :

Frais d'électrolyse.....	8
Prix du plomb des anodes.....	250
Total.....	258

soit en chiffres ronds : 260 fr.

Le bénéfice réalisé serait donc de :

$$1.355 - 260 = 1.095 \text{ fr.}$$

Mais, ce bénéfice pourrait encore être augmenté si l'on faisait usage, pour la fabrication du plomb spongieux électrolytique, des plombs argentifères dont la teneur en argent fût tellement faible que les frais d'extraction ne seraient pas couverts par la valeur de l'argent que l'on en retirerait par le procédé ordinaire.

Dans ce cas, la fabrication du plomb spongieux ne coûterait rien ou peu de chose, puisque les frais d'électrolyse seraient en totalité ou du moins en grande partie payés par l'argent contenu dans les plombs soumis au traitement électrolytique.

Le plomb spongieux obtenu par voie électrolytique, peut très facilement être transformé en litharge, massicot ou céruse par des procédés chimiques dont nous n'avons pas à donner ici la description.

CHAPITRE XV

L'ÉLECTROLYSE APPLIQUÉE AU TRAITEMENT DES MINERAIS AURIFÈRES ET AURO-ARGENTIFÈRES[1]

LES PROCÉDÉS MOLLOY, CASSEL, SIEMENS-HALSKE

Les procédés électrolytiques préconisés jusqu'à présent pour le traitement des minerais aurifères et auro-argentifères, peuvent se diviser en trois groupes :

1° Procédés dans lesquels l'électrolyse sert à favoriser l'amalgamation de l'or et de l'argent ;

2° Procédés dans lesquels on prépare par décomposition électrolytique un réactif capable de dissoudre l'or et l'argent ;

3° Procédés dans lesquels on traite les minerais par des réactifs spéciaux capables de dissoudre les métaux précieux qu'on précipite ensuite par l'électrolyse de leurs dissolutions.

Du premier groupe nous ne citerons que le procédé Molloy, de la *Hydrogen-Amalgam Company ;* du second, celui de Cassel, de la *Cassel Gold Extracting Company ;* et enfin du troisième groupe, celui de Siemens-Halske, qui est appliqué avec tant de succès au traitement des tailings des mines du Transvaal.

Nous ferons suivre la description de ce procédé de quelques mots sur les perfectionnements que divers inventeurs ont cherché à y apporter.

Procédé Molloy. — Le but de ce procédé, qui a été surtout essayé sur des minerais aurifères, est d'éviter les pertes en or et en mercure, en maintenant constamment brillante la surface de ce dernier métal, ce qui lui assure un contact par-

(1) Voir *L'Or*, par H. Becker. J. Fritsch, éditeur, Paris, 1896.

fait avec toutes les particules du minerai. Ce fait est d'une grande importance, car le mercure devient inactif en présence de certains minerais qui provoquent à sa surface une pellicule d'oxyde ou de sulfure, pellicule qui le maintient séparé des particules d'or.

L'amalgamateur de la *Hydrogen-Amalgam Company* se compose d'un bac circulaire de 1m05 de diamètre et de 0m025 de profondeur, rempli jusqu'à mi-hauteur de mercure recouvert d'eau. Au centre du bac est placé un vase poreux fixe,

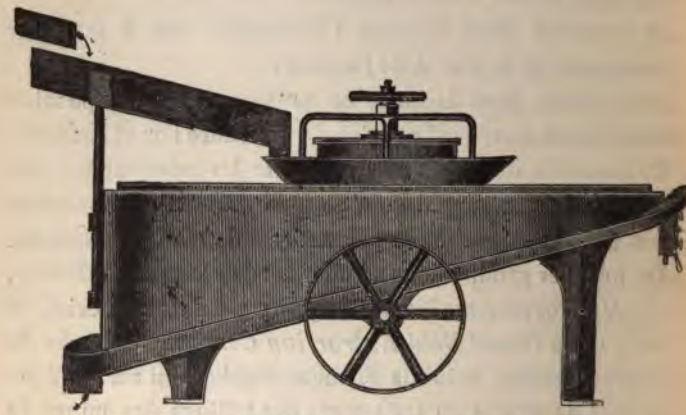


Fig. 78. — Amalgamateur de la Hydrogen-Amalgam-Company.

rempli d'une solution de sulfate de soude, dans lequel est plongé un cylindre de plomb. Ce dernier est en communication avec le pôle positif d'une petite dynamo, tandis que le mercure est relié avec le négatif. Sous l'action du courant électrique il se dégage de l'oxygène à la surface du cylindre de plomb et de l'hydrogène à celle du mercure. Ce dernier devient donc inoxydable pendant la durée au passage du courant. A la surface du mercure flotte un disque en fer d'un mètre de diamètre. Il ne laisse, par conséquent, qu'un faible

espace annulaire entre sa circonférence et le bord de la cuve. Ce disque est percé au milieu d'une ouverture destinée au passage du vase poreux et munie d'un bord de quelques centimètres de hauteur ; elle est suffisamment grande pour laisser autour du vase un vide d'environ 0m05, formant ainsi une auge circulaire. La pulpe qui vient directement de la batterie est déversée par un canal dans cette auge, d'où le minerai est entraîné dans le mercure par le mouvement de rotation dont le disque est animé. De là, il revient vers la circonférence et s'écoule avec l'eau par-dessus les bords du bac.

Des essais faits avec des minerais réfractaires ou difficiles à traiter, et qui ont une influence fâcheuse sur le mercure, ont donné des résultats concluants.

Le rendement en or obtenu par ce procédé serait, à ce qu'on prétend, d'au moins 10 0/0 supérieur à celui des procédés ordinaires au mercure. Suivant la nature du minerai, cet appareil peut traiter de 7 à 10 tonnes en 24 heures.

Procédé Cassel. — M. Cassel emploie pour dissoudre l'or,

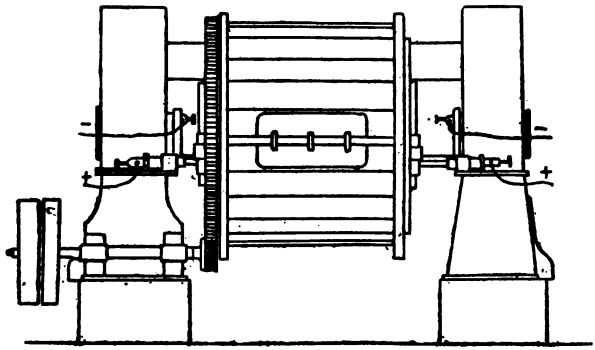


Fig. 79. — Vue de l'électrolyseur Cassel.

le chlore obtenu par la décomposition électrolytique d'une

solution de chlorure de sodium. Il additionne le liquide d'une certaine quantité de chaux caustique destinée à neutraliser, au fur et à mesure, l'acide chlorhydrique formé par des réactions secondaires. Cet acide, comme il est facile de s'en rendre compte, est nuisible, car il dissout l'oxyde de fer qui se trouve en abondance dans le minerai à chlorurer, celui-ci n'étant ordinairement que de la pyrite grillée, et les sels ferreux précipitent l'or à l'état métallique.

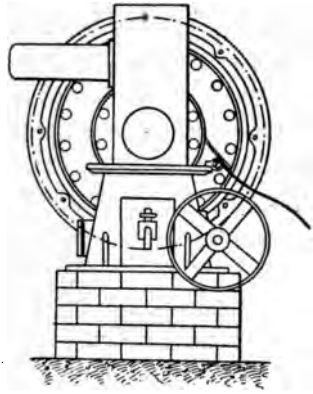


Fig. 80.
Vue et coupe de l'électrolyseur Cassel.

Dans le procédé Cassel, le même appareil sert à la fabrication du réactif dissolvant, à l'attaque du minerai et à la réduction du chlorure d'or formé. Cet appareil se compose d'un grand tonneau à l'intérieur duquel sont fixées de nombreuses plaques en charbon de cornue, mises en communication avec le pôle positif d'une machine dynamo. Ce tonneau, qui est muni d'une ouverture de déchargement, tourne autour d'unaxe horizontal creux, percé de nombreux trous et recouvert d'une toile filtrante en amiante. L'axe, qui est muni à l'intérieur d'une vis d'archimède destinée à en extraire au fur et à mesure l'or qui s'y précipite dans un état très divisé, est relié avec le pôle négatif de la dynamo.

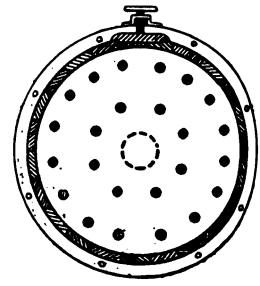


Fig. 81.
Coupe de l'électrolyseur Cassel.

La marche de l'opération est la suivante : On introduit dans le cylindre environ deux tonnes de minerai, plus les quantités

nécessaires d'eau, de sel et de chaux. Ensuite on donne au cylindre un mouvement de rotation d'environ 8 à 10 tours à la minute et on y fait passer le courant électrique. Le sel se décompose et le chlore dégagé dissout l'or du minerai en donnant ainsi du chlorure d'or. Celui-ci est ensuite décomposé en chlore et en or métallique très divisé qui n'adhère pas au fer du négatif sur lequel il se dépose et d'où il est entraîné par la vis d'archimède dans des paliers de déchargement. Ces derniers sont munis de portes par lesquelles on peut enlever l'or précipité pour le sécher et le fondre en lingots.

Le procédé Siemens-Halske. — Ce procédé consiste à traiter les minerais aurifères et auro-argentifères par une dissolution étendue de cyanure de potassium renfermant environ de 0,03 à 0,05 % de ce sel. Les cyanures alcalins ont, en effet, la propriété de dissoudre l'or et l'argent en formant des cyanures doubles solubles. La dissolution ne s'opère bien qu'en présence de l'air, l'oxygène étant nécessaire à la réaction.

Celle-ci peut se formuler comme suit :

$$\text{Pour l'or : } 2\,Au + 4\,KCy + O + H^2O = 2\,KAuCy^2 + 2\,KHO.$$
$$\text{Pour l'argent : } 2\,Ag + 4\,KCy + O + H^2O = 2\,KAgCy^2 + 2\,KHO.$$

Jusqu'à présent ce procédé n'a guère été employé que pour le traitement des minerais aurifères ; malgré les nombreux essais tentés sur des minerais d'argent, nous ne croyons pas qu'il soit appliqué industriellement pour le traitement de ces derniers. Nous savons, par notre propre expérience, que certains minerais argentifères d'une composition spéciale peuvent seuls être traités avantageusement au cyanure. Il ne sera donc question ici que de l'application qui en a été faite aux minerais aurifères, sans nous arrêter toutefois aux opéra-

tions de la lixiviation du minerai au moyen de la solution du cyanure de potassium (1).

Cette dernière, tenant en dissolution l'or qui était renfermé dans le minerai, est conduite dans des cuves électrolytiques dans lesquelles plongent des électrodes métalliques, placées verticalement et de manière à forcer le liquide à circuler entre elles. La solution entre à une extrémité de la cuve pour sortir à l'autre presque totalement privée de l'or qu'elle contenait et qui s'est précipité sur les lames métalliques en communication avec le pôle négatif de la source d'électricité employée.

Les métaux utilisés pour la confection des électrodes présentent un grand intérêt au point de vue économique. Le métal employé pour les cathodes doit remplir les conditions suivantes :

1° L'or précipité doit y adhérer ;

2° Il doit pouvoir être laminé en feuilles très minces, pour éviter les dépenses inutiles ;

3° L'or doit pouvoir en être facilement retiré ;

4° Il doit être plus électro-positif que l'anode afin d'éviter les courants secondaires qui pourraient se produire après l'arrêt du courant.

Le plomb répond parfaitement à ces desiderata, car on peut le laminer en feuilles très minces, et en séparer l'or facilement en les fondant et en les coupellant.

Quant aux anodes, après avoir essayé de les faire en charbon de cornue et en zinc, on s'est arrêté au fer, qui est beaucoup plus économique. Il présente, en outre, l'avantage d'arrêter l'enrichissement de la solution en ferro-cyanure de

(1) Nos lecteurs trouveront dans notre ouvrage *L'Or* tous les renseignements désirables.

potassium produit qui se forme durant la lixivation du minerai ; car durant l'électrolyse avec des lames de fer comme anode, il se produit entre l'oxyde de fer et le ferro-cyanure de potassium du bleu de Prusse insoluble. La quantité de ferro-cyanure dans la solution ne peut donc pas augmenter.

En outre, on peut récupérer le cyanure du bleu de Prusse, en traitant ce dernier composé d'une manière spéciale. Pour précipiter l'or d'une solution cyanurée, il suffit d'un courant très faible. Une intensité de 0,07 à 0,15 ampère par décimètre carré est suffisante ; avec des électrodes éloignées de 0m038, il ne faut que 4 volts. Avec un courant aussi faible les résultats sont les suivants :

L'or déposé adhère fortement aux plaques et les anodes en fer durent très longtemps, car leur usure est proportionnelle au courant.

Pour une installation traitant 3.000 tonnes par mois, il suffit d'une force motrice de 5 chevaux. La dépense en feuilles de fer est de 490 kilogrammes pendant le même laps de temps.

Ce procédé, qui a remporté au Transvaal un grand succès, y a été appliqué la première fois pour le traitement des tailings de la *Worcester Company* à raison de 3.000 tonnes par mois.

Les cuves électrolytiques de cet établissement sont au nombre de quatre et mesurent 6m08 de longueur sur 2m128 de largeur et 1m21 de profondeur. Des fils de cuivre placés sur leurs bords sont destinés à transmettre le courant aux électrodes composées de 75 plaques de fer pour le positif, et de 74 plaques de plomb pour le négatif. Les lames de fer mesurent 2m126 de longueur, sur 0m91 de largeur et 0m003 d'épaisseur. Des lattes en bois, fixées contre les parois inté-

rieures des cuves, les maintiennent dans une position verticale. Une partie des plaques touche le fond, tandis que les autres restent à quelques centimètres au-dessus. On a ainsi un certain nombre de compartiments dans lesquels le liquide est obligé de passer en pénétrant tantôt par le bas, tantôt par le haut. Pour éviter les courts circuits, les plaques sont recouvertes de canevas. Les feuilles de plomb sont tendues entre deux fils de fer sur de légers cadres en bois que l'on suspend entre les lames de fer.

La récolte de l'or déposé se fait une fois par mois. Il forme à la surface des feuilles de plomb une légère couche jaune clair qui y adhère fortement. Les cadres qui supportent ces feuilles sont sortis un à un. Une fois la feuille de plomb enlevée, on la remplace par une nouvelle feuille et l'on remet le cadre en place. Cette opération ne demande que quelques minutes par cadre et s'exécute sans aucun arrêt. Les feuilles de plomb, sur lesquelles il y a 2 0 0 à 12 0 0 d'or déposé, sont fondues en lingots, et ces lingots sont ensuite coupellés.

Actuellement on soumet les feuilles de plomb à une sorte de liquation, c'est-à-dire qu'on les chauffe au-dessus d'un crible, à la température de fusion du plomb. Ce dernier fond et s'écoule en laissant un mélange de plomb aurifère très riche qui est ensuite fondu et coupellé.

Le courant électrique nécessaire est fourni par une machine dynamo Siemens de 8 volts et 600 ampères.

Les frais de traitement s'élèvent à 3 fr. 75 par tonne de minerai.

De nombreux inventeurs ont cherché à améliorer le procédé Siemens-Halske : mais, certaines de ces modifications sont loin d'être des améliorations.

Eltonhead utilise du plomb à l'anode et du mercure à la

cathode. Son procédé est exploité par la *Tombstone Mill and Mining C°*, aux Etats-Unis.

La cathode est séparée de l'anode par un diaphragme. Le compartiment de l'anode renferme une solution alcaline saturée, et celui de la cathode la solution de cyanure. Andreoli a remplacé les anodes en fer du procédé Siemens-Halske par des lames de plomb recouvertes d'une couche de peroxyde de plomb produite électrolytiquement. Dans ses premiers essais, où chaque anode était placée entre deux cathodes, ces dernières étaient formées de feuilles de zinc. La précipitation de l'or était satisfaisante, mais le temps qu'il fallait pour retirer ces feuilles du bain et pour les y remettre après les avoir débarrassées de leur couche d'or, rendait le procédé peu pratique. Des essais faits avec des cathodes formées de lames de cuivre, qui plongeaient par leurs extrémités inférieures dans du mercure, n'ayant pas donné le résultat désiré, Andréoli adopta définitivement les lames de fer. Le mercure servait de conducteur de sortie du courant. Les connexions des cathodes avec le pôle négatif de la dynamo se trouvaient ainsi établies d'elles-mêmes par le seul fait de plonger les cathodes dans le bain, et la durée de la manutention se trouvait ainsi réduite. Lorsque la quantité d'or déposé sur les feuilles de fer est suffisante, on plonge celles-ci dans un bain de plomb fondu où l'or se dissout, et quand le métal est assez riche en or, on le soumet à la coupellation.

Suivant l'inventeur, les avantages de son procédé sont : l'emploi d'anodes en plomb peroxydé ne souillant pas l'électrolyte ; l'usage de cathodes en fer pouvant servir indéfiniment, et enfin la possibilité d'obtenir un plomb aurifère riche.

Le fer des électrodes positives du procédé Siemens-Halske a été remplacé par un autre inventeur par du zinc, quoique ce dernier ait été essayé, puis rejeté par MM. Siemens-Halske

avant l'adoption du fer. Dans le nouveau procédé, ou mieux dit, dans ce procédé transformé, les anodes sont formées de plaques de zinc amalgamé, et les cathodes sont en plomb, qui offre pour la récupération de l'or tant d'avantages.

Les raisons suivantes ont, à ce qu'il paraît, donné lieu à l'adoption du zinc :

1° Parce qu'il précipite l'or des solutions cyanurées sans qu'il soit nécessaire de recourir à d'autres agents ;

2° Parce qu'il est le métal le plus électropositif que l'on puisse employer en ce cas, et qu'il forme avec un autre métal plus électro-négatif un couple qui précipite l'or des solutions cyanurées sans qu'il soit besoin d'avoir recours à un courant électrique provenant d'une source extérieure ;

3° Parce que le zinc devient, grâce aux avantages déjà énumérés, particulièrement apte à la précipitation électrolytique de l'or des solutions cyanurées, si l'on recourt en outre à un courant électrique.

A la fin des essais faits avec ce procédé, les plaques de zinc n'étaient, à ce qu'on dit, que très peu usées, mais on oublie de parler de la dépense en zinc. Ce métal, tout en n'étant pas très coûteux, est cependant d'un prix beaucoup plus élevé que le fer. Il faut d'ailleurs aussi tenir compte de ce que les métaux amalgamés sont toujours plus cassants que les métaux purs. C'est, du reste, cette raison qui autrefois avait fait renoncer à MM. Siemens et Halske à l'emploi du zinc.

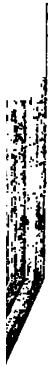
Une dernière objection : plus l'opération est avancée, plus les électrodes sont riches en mercure, et plus elles risquent par conséquent de se rompre et de former des courts circuits. Il faudra donc nécessairement utiliser des feuilles de zinc ayant plus d'épaisseur que celles de fer. Puis, à l'augmentation des dépenses dues au prix plus élevé du zinc viendront encore s'ajouter le prix du mercure et les frais d'amalgamation.

Procédé Keith. — Le procédé Keith que l'on expérimente actuellement au Transvaal, consiste à lessiver le minerai avec une solution de cyanure de potassium additionnée de cyanure de mercure. On obtient les meilleurs résultats avec une solution renfermant 0,05 p. 100 de cyanure de potassium et 0,025 p. 100 de cyanure de mercure. Les cathodes sont formées de plaques de cuivre amalgamées sur lesquelles l'or se dépose à l'état d'amalgame. Les anodes sont séparées des cathodes par un diaphragme et plongent dans une solution alcaline, de sorte que le cyanure n'est pas décomposé. La force électromotrice nécessaire par électrolyseur est de 0,5 volt. La densité de courant est de 0,007 à 0,008 ampère par décimètre carré.

Il n'a pas encore été publié de résultats.

Cowper-Coles a remplacé les cathodes de plomb par des lames d'aluminium, desquelles on peut facilement retirer l'or précipité qui y est peu adhérent. Ce procédé a permis de traiter avec succès des solutions cyanurées à 0,01 p. 100 et renfermant 3 à 4 gr. d'or par tonne. Il est facile de se rendre compte que ce procédé doit donner d'excellents résultats ; reste à savoir s'il ne sera pas rendu trop coûteux par le prix encore très élevé de l'aluminium.

Le procédé ***Langhammer***, utilisé par la Wyandotte Mining Co aux Etats-Unis, n'est pas à proprement parler un autre procédé. Le minerai, avant d'être traité par amalgamation, est d'abord lessivé avec une solution cyanurée, de manière à en extraire l'or flottant, tandis que le procédé Siemens-Halske n'a été employé jusqu'à présent que pour le traitement de minerai ayant déjà passé à l'amalgamation.



CHAPITRE XVI

L'ÉLECTROLYSE APPLIQUÉE A LA MÉTALLURGIE DE L'ARGENT

Des nombreux procédés électrolytiques proposés pour l'extraction de l'argent de ses minerais, aucun ne mérite d'être signalé en dehors de ceux destinés à favoriser l'amalgamation. Le procédé Molloy, dont nous avons donné la description au chapitre : *L'Electrolyse appliquée au traitement des minerais aurifères et auro-argentifères*, est encore le meilleur pour l'application de l'électrolyse à l'amalgamation des métaux précieux. Parmi les procédés électrolytiques appliqués à la métallurgie de l'argent, nous ne décrirons ici que ceux relatifs au traitement par l'électrolyse des cuivres auro-argentifères et du procédé Mœbius, appliqué actuellement dans plusieurs usines au traitement de l'argent aurifère ou *doré-silver*, produit directement par le traitement des minerais auro-argentifères.

AFFINAGE ÉLECTROLYTIQUE DES CUIVRES AURO-ARGENTIFÈRES (1)

Le traitement électrolytique des cuivres auro-argentifères appliqué dans un grand nombre d'usines est, en principe, partout le même.

Comme électrolyte on emploie une solution de sulfate de cuivre légèrement additionnée d'acide sulfurique et marquant, en général, de 19 à 20° Baumé. Dans ce liquide, qui est placé dans de grandes cuves rectangulaires en bois, souvent doublées de plomb, plongent les électrodes suspendues à des attaches métalliques. Les anodes en cuivre à affiner sont

(1) Voir en outre le chapitre : *Affinage électrolytique du cuivre*

formées par des plaques fondues au moule. Elles sont ordinairement plus épaisses à la partie haute qu'à la partie basse, qui est moins rapidement attaquée.

Dans le but d'empêcher les anodes de se couper au niveau du bain et d'y tomber, on les recouvre parfois sur une certaine hauteur d'un vernis contenant un peu de chromate de plomb. — Le poids des anodes varie beaucoup suivant les usines. Celles de petites dimensions sont préférables, car elles sont plus faciles à manier et se brisent moins vite lorsqu'elles sont en partie attaquées.

Les cathodes sont des plaques minces en cuivre pur. Dans chaque bain on dispose un certain nombre de plaques, de manière à établir des surfaces considérables. Les anodes alternent avec les cathodes. Les premières sont reliées avec le pôle positif, et les secondes avec le pôle négatif d'une source d'électricité. Sous l'influence du courant électrique, le sulfate de cuivre en dissolution se décompose, le cuivre se dépose aux cathodes et l'acide sulfurique mis en liberté se porte aux anodes, où il dissout une quantité équivalente de cuivre, le sulfate de cuivre se trouve régénéré et l'opération continue. Les métaux précieux et le plomb à l'état de sulfate insoluble tombent avec les autres impuretés sur le fond des cuves où on les recueille.

De temps en temps, il faut brosser et laver dans une cuve spéciale les anodes sur lesquelles une certaine quantité d'impuretés reste adhérente. Ces boues, de composition très différente, suivant la nature du cuivre soumis à l'affinage, sont lavées à l'eau pure, puis séchées et criblées pour en séparer les fragments de cuivre. Ensuite elles sont essayées pour or et argent et le plus souvent vendues à des usines d'affinage, ou fondues avec des litharges. Le métal plombeux obtenu dans ce dernier cas est soumis à la coupellation.

Voici d'après G. Gore (*The électrolytic separation of me-*s) trois analyses de boues provenant de cuves d'affinage :

N° 1. —	Cuivre	85,85
	Eau et oxygène	4,95
	Arsenic	2,48
	Argent	1,815
	Acide sulfurique	1,15
	Matières insolubles	0,95
	Antimoine	0,75
	Fer	0,75
	Bismuth	0,65
	Alumine	0.25
	Chlore	0,25
	Or	0,085
	Plomb	0,05
	Pertes	0,02
		100,00

N° 2. —	Plomb	27,70
	Eau et oxygène	21,05
	Cuivre	19,40
	Antimoine	7,35
	Soufre	6,35
	Argent	5,61
	Arsenic	5,20
	Matières insolubles	4,35
	Bismuth	1,25
	Chlore	0,70
	Fer	0,60
	Nickel	0,20
	Matières organiques	0,20
	Or	0,1
	Pertes	0,03
		100,00

N° 3. —	Cuivre.....	67,90
	Soufre.....	18,10
	Fer.....	5,55
	Matières insolubles....	3,40
	— organiques...	2,25
	Plomb.....	2,05
	Argent.....	0,55
	Pertes.....	0,20
		100,00

La bonne marche de l'affinage dépend de quelques précautions dont il ne faut se départir.

La différence de potentiel aux bornes de chaque cuve ne doit pas dépasser 0,3 à 1 volt.

La densité du courant varie de 0,2 à 2 ou 3 ampères par décimètre carré.

La distance entre les électrodes, qui dépend de la hauteur des plaques, ne doit pas être inférieure à environ 5 centimètres, car des particules insolubles en se détachant de la partie supérieure de l'anode peuvent, en descendant lentement dans le bain, aller se fixer aux aspérités de la cathode où elles sont rapidement englobées par le cuivre qui s'y dépose.

Le bain doit être d'une pureté presque absolue, et il faut lui donner une homogénéité aussi parfaite que possible en le faisant circuler d'une extrémité à l'autre de la série des cuves, ou en y injectant de l'air.

Le meilleur cuivre pour l'affinage électrolytique est celui qui ne renferme ni antimoine, ni bismuth, ni arsenic, ni étain, mais qui contient par contre une assez forte quantité d'argent — de 3 à 6 kilog. par tonne — et plus ou moins d'or.

A Hambourg (Nord Deutsche Affinerie) on affine ainsi du cuivre très riche en argent.

A l'usine de la « Bridgeport Copper Company » au Connecticut, on affine électrolytiquement la production entière de la « Parrot Silver and Copper Company », de Butte (Montana). Le métal livré par cette Compagnie renferme 99 0/0 de cuivre et de 2.100 à 3.000 grammes d'argent par tonne de cuivre. L'argent y est en totalité récupéré.

AFFINAGE ÉLECTROLYTIQUE DE L'ARGENT AURIFÈRE

Le principe de l'affinage électrolytique de l'argent aurifère est le même que celui des cuivres et du plomb argentifères dont nous avons parlé.

Si on électrolyse un acide capable de dissoudre l'argent et n'ayant aucune action sur l'or, et cela en prenant comme anode l'alliage argent et or à séparer en ses éléments, le premier de ces métaux se dissoudra en produisant un sel d'argent. Ce sel d'argent sera décomposé en donnant d'une part de l'argent métallique qui se déposera à la cathode et de l'autre de l'acide avec lequel il était combiné. Cet acide dissoudra une quantité d'argent équivalente à l'anode en reformant de nouveau un sel qui sera pareillement réduit. L'opération est ainsi continue.

L'or étant insoluble dans le bain choisi, on aura donc finalement d'une part de l'or, de l'autre part de l'argent.

Voyons maintenant quelle est la caractéristique du procédé Mœbius.

Ce procédé consiste principalement dans l'emploi d'un ingénieux dispositif de brosses mues mécaniquement et animées d'un mouvement vertical, et qui fait tomber l'argent déposé aux cathodes, sur des plateaux placés au-dessous, plateaux que l'on peut enlever pour le recueillir.

On utilise, en outre, dans ce procédé, des sacs en mousseline dans lesquels sont placées les anodes. La partie insoluble

de ces dernières reste ainsi dans les sacs et ne peut, par conséquent, se mélanger à l'argent précipité. La séparation rigoureuse des deux métaux est donc assurée. La mousseline, qui est paraffinée, ne peut être attaquée par le bain. On n'a donc pas à craindre de voir l'or se mêler à l'argent par suite d'une rupture de la mousseline due à l'action corrodante de l'électrolyte.

L'électrolyte employé est une solution d'acide nitrique ne contenant pas plus d'un pour cent d'acide. Cette solution est constamment remuée par le mouvement de palettes suspendues aux conducteurs des anodes. Les cuves sont presque toujours en bois avec une couche de vernis à la paraffine ou à la gutta-percha. Les anodes ont ordinairement 350 centimètres carrés et une épaisseur d'environ $0^{m}025$. Quant aux cathodes, ce sont de minces plaques d'argent légèrement huilées pour empêcher l'adhérence de l'argent précipité.

L'électrolyse est effectuée sous une différence de potentiel de 1 à 3 volts. Sous l'influence du courant, le cuivre et l'argent se dissolvent en donnant des nitrates de cuivre et d'argent.

L'argent se dépose et le cuivre reste en solution. Ce dernier ne se dépose pas, tant que la solution est assez riche en argent et pas trop en cuivre. Le cuivre qui peut se déposer accidentellement avec l'argent se redissout lentement dans le bain.

Lorsque la solution est trop riche en cuivre, on procède de la manière suivante : On remplace les anodes en alliage à affiner par des anodes en charbon de cornue et on n'emploie qu'un faible courant pour ne déposer que l'argent. Quand ce dernier est déposé, on enlève les plateaux destinés à recevoir l'argent précipité et on leur en substitue d'autres, puis on remplace les cathodes en argent par des cathodes en cuivre.

Enfin, on augmente la force électromotrice de manière à ce que le cuivre en dissolution se dépose rapidement sous forme de poudre, non adhérente, qui tombe sur les plateaux, où on le recueille.

Le bain ainsi régénéré peut reservir, après cette addition d'une certaine quantité d'acide. Il peut aussi être mis de côté et utilisé pour conserver le niveau des bains en remplaçant l'électrolyte au fur et à mesure de son évaporation.

Le résidu recueilli dans les sacs de mousseline est formé d'or, de platine, d'un peu de peroxyde d'argent, de peroxyde de plomb, d'antimoine, etc. Il est soigneusement lavé à l'eau pure, puis séché et fondu.

Lorsque le métal à affiner est riche en cuivre, il faut modifier le dernier procédé, comme suit : L'alliage est coulé en plaques qu'on utilise comme anodes, tandis que l'on prend comme cathodes des plaques de cuivre et non d'argent. Comme électrolyte on se sert de nitrate de cuivre ou, si l'alliage est pauvre en argent, de sulfate de cuivre. Sous l'action d'un faible courant le cuivre se dissout, tandis que le platine, l'or et l'argent — ce dernier à l'état de peroxyde — restent à la surface des anodes sous forme d'enduit poudreux facile à enlever à la brosse. Cette poudre est ensuite fondue et coulée en plaques. Celles-ci sont traitées comme il a été dit plus haut.

Comme modèle d'installation destinée à l'exploitation du procédé Mœbius, on peut citer celle de la mine de *Pinos Altos*. — En voici quelques détails d'après *The Engineering and Mining Journal :*

L'argent aurifère de cette mine renferme de 800 à 900 parties d'argent et de 25 à 50 d'or sur 1000 parties. Il est fondu en plaques minces de $0^{m}005$ à $0^{m}006$ d'épaisseur sur $0^{m}20$ de largeur et $0^{m}25$ de longueur. L'appareil électrolyseur est

formé d'un grand bac de 3^m60 de longueur, 0^m60 de largeur et 0^m50 de profondeur. Ce bac est divisé en 7 compartiments. Dans chaque compartiment sont placées verticalement 4 plaques d'argent pur, formant cathodes. Entre elles se trouvent trois anodes d'argent aurifère formées chacune de deux plaques juxtaposées. Les anodes, qui ont 0^m40 de hauteur sur 0^m25 de largeur, sont placées dans un sac en mousseline tendu sur un cadre en bois imperméabilisé. Sur le fond de chaque compartiment est posée une boîte à fond mobile, perforé de trous, et recouvert d'une toile d'amiante. Le fond de cette boîte est fixé d'un côté par une charnière, et de l'autre par une cheville. Les cathodes sont constamment frottées par des roulettes et des brosses mobiles qui en détachent l'argent et maintiennent par leur mouvement l'homogénéité des bains. Tout ce dispositif qui est suspendu à un treuil peut être facilement retiré du bac où il ne reste plus alors que l'électrolyte.

L'opération commence ordinairement avec une solution d'acide nitrique à 1 pour cent. Au fur et à mesure que la solution s'enrichit en cuivre on y ajoute de l'acide.

Dans le cas où elle en devient trop riche, on précipite l'argent qu'elle peut encore contenir et on la remplace par de l'eau acidulée. Quant à la liqueur cuivreuse, elle peut être employée dans les pans d'amalgamation à la place de sulfate de cuivre. L'usage des brosses permet de rapprocher beaucoup les électrodes, ce qui, en réduisant la résistance, réduit aussi la surface nécessaire. Les brosses, en enlevant l'argent au fur et à mesure, préviennent les courts circuits, car il se dépose sur les cathodes en fortes arborisations qui augmentent très rapidement.

L'or et l'argent précipités sont retirés chaque jour. A cet effet, on sort l'appareil du bac au moyen du treuil, puis on

amène sous les boîtes à fond mobile une cuve montée sur roues et munie d'un double-fond filtrant sur lequel on fait tomber l'argent, qui y est ensuite soumis à un lavage à l'eau pure. Après on le sèche et on le fond. Il titre généralement de 999 à 1,000 de fin.

Pour recueillir l'or, on retourne le récipient de mousseline qui le contient dans un bac plein d'eau et muni d'un filtre, sur lequel il est soigneusement lavé pour être ensuite séché et fondu. Ce travail est exécuté par l'essayeur de la mine et son aide.

Le courant employé est de 170 ampères et 8 volts, soit 3,5 chevaux-vapeur.

La quantité d'argent aurifère raffinée journellement varie de 105 à 125 kilogrammes. La quantité de métal immobilisé dans l'appareil est de deux fois à deux fois et demi ce poids, et celle contenue dans les rebuts d'anodes à refondre et dans la solution, est d'environ 45 kilogrammes.

Le prix de revient de l'affinage à la mine Pinos Altos est de 0 fr. 51 le kilogramme. Notons que l'usine est très éloignée de toute ligne de chemin de fer, et qu'elle n'est reliée à la ligne la plus proche que par un chemin de muletier.

Parmi les usines qui se servent encore du procédé Mœbius, nous citerons : 1° Celle de la *Pensylvania Lead Company* de Pittsburg, qui traite de 900 à 1.250 kilogrammes d'alliage auro-argentifère par jour. L'argent obtenu titre de 999 à 999,5 de fin ; 2° celle de la *Saint-Louis Smelting and Refining Company*, où l'on traite journellement 1.550 kilogrammes. Là les frais de traitement ne sont estimés qu'à 0 fr. 16 par kilogramme ; celle de la *Guggenheim Smelting and Refining C°* à Amboy-Perth, qui affine par ce procédé l'argent aurifère qu'elle recueille sous forme de boues dans ses cuves d'affinage du cuivre noir. Dans cette dernière usine, le pro-

cédé Mœbius a reçu quelques modifications. La cathode est formée par une courroie métallique qui circule lentement dans le bain et passe entre des racloirs qui en détachent l'argent qui s'est déposé.

La *Nord Dèutsche Affinerie*, de Hambourg, exploite sur une assez grande échelle un procédé électrolytique du même genre que celui de Mœbius.

La *United States Bullion Refining Compang*, de New-York, qui avait fait une installation pour pouvoir traiter 775 kilogrammes de bullion par jour, a exploité pendant quelque temps un procédé d'affinage connu sous le nom de procédé Cassel, qu'elle dut abandonner, faute de résultats satisfaisants.

CHAPITRE XVII

TRAITEMENT DES MINERAIS DE CUIVRE

CÉMENTATION DES SOLUTIONS CUIVREUSES

La précipitation du cuivre sur le fer par immersion de ce métal dans une solution cuivreuse est sans doute le phénomène électrochimique le plus ancien dont nous ayons connaissance. Le cuivre qui se sépare ainsi sous forme de poudre cristalline est plus ou moins pur, suivant la plus ou moins grande pureté du fer et de la solution cuivreuse. C'est sur ce fait qu'est basée la précipitation par voie humide, appliquée à de nombreux minerais de cuivre, avec des modifications nécessitées par les circonstances.

On traite ainsi chaque année, par précipitation par le fer, des quantités considérables de solutions cuivreuses, obtenues en lessivant des minerais de cuivre qui ont été préalablement soumis à un grillage fait d'une manière spéciale.

Les minerais qui se prêtent le mieux à ce traitement sont les sulfures de cuivre pauvres, à gangue exclusivement quartzeuse.

La manière de procéder la plus rationnelle consiste à les soumettre au grillage et à dissoudre ensuite, par l'acide sulfurique naissant, les oxydes et les sulfates formés.

Les minerais d'un titre encore assez élevé sont grillés au four à réverbère ; ceux d'une teneur inférieure à 4 0/0 subissent la même opération dans des fours à cuve.

Les minerais grillés, préalablement broyés, sont soumis dans des bassins, à l'action combinée de l'acide sulfureux, de la vapeur d'eau et de l'air. L'acide sulfurique ainsi formé *se combine aux oxydes en* donnant une solution de sulfates.

On obtient de cette façon, par des lavages méthodiques, une dissolution suffisamment riche en sulfate de cuivre, qu'on traite ensuite par cémentation. A cet effet, la solution cuivreuse est dirigée, aussi chaude que possible, dans des bacs remplies en partie de fragments de fonte de fer. La précipitation est terminée en 24 heures. On laisse écouler la solution appauvrie et on la remplace par de nouvelles liqueurs à cémenter. Le cuivre de cément obtenu est souillé par de l'oxyde de fer, du sulfate basique de fer et du graphite provenant de la fonte. Il est lavé et fondu au four à réverbère, ou de toute autre manière.

Les pyrites de fer cuivreuses ayant servi à la fabrication de l'acide sulfurique et qui renferment, par conséquent, de l'oxyde de fer, de l'oxyde de cuivre et des sulfates peuvent être également traitées avec profit. A cet effet, on les grille de nouveau, mais avec une certaine quantité de sel. Les vapeurs d'acide chlorhydrique et de chlore qui se dégagent sont dirigées dans des tours de condensation et peuvent être utilisées dans la suite. La masse soumise à ce grillage est ensuite lessivée à plusieurs reprises par de l'eau, et finalement avec de l'acide chlorhydrique dilué provenant des tours de condensation. La solution obtenue après dépôt, est dirigée dans des cuves de cémentation garnies de morceaux de fonte ou de fer sur lesquels le cuivre se précipite.

La masse lessivée, connue sous le nom de *purple ore*, ne renferme plus que des traces de cuivre. Elle constitue un excellent minerai de fer, et est vendue comme tel aux usines de fer et d'acier. C'est de cette façon que sont traitées les pyrites des Compagnies de Rio Tinto, de Tharsis, etc., dont la production annuelle est considérable.

LES PROCÉDÉS DECHAUD ET GAULTIER, PATERA, ELKINGTON, ANDRÉ DELIGNY, COBLEY, BLAS ET MIEST

C'est à Dechaud et Gaultier, guidés sans doute par les nombreuses recherches de Becquerel, qu'il faut attribuer, croyons-nous, le premier procédé de traitement des minerais de cuivre par électrolyse. Les pyrites de cuivre étaient transformées par grillage en sulfate de cuivre ; la masse grillée était lessivée, et la solution ainsi obtenue concentrée par évaporation. Le liquide concentré était ensuite versé dans un grand bac en bois, dans lequel un certain nombre de plaques de fer perforées, fixées horizontalement dans le bac de manière à plonger dans le liquide, étaient séparées par un canevas de plaques en cuivre également horizontales et reliées aux premières par des conducteurs métalliques afin de constituer un couple voltaïque. Le fer, en se dissolvant, donnait lieu à un courant électrique et le cuivre en dissolution se précipitait sur les feuilles de cuivre formant le négatif du couple. Le canevas placé entre les deux électrodes était destiné à empêcher les impuretés du fer de tomber sur les lames de cuivre, au fur et à mesure de sa dissolution. Ce procédé présentait un grave inconvénient. Le cuivre déposé au négatif était effectivement pur, mais il s'en déposait aussi une grande quantité sur les plaques de fer qui formaient elles-mêmes un dispositif électrolytique par simple immersion ; or le cuivre déposé sur le fer était souillé des impuretés de ce dernier.

En 1867, *Patera* proposa une méthode pour le traitement des eaux cuivreuses. Elle consistait à additionner la solution des sels de cuivre d'une certaine quantité de sel marin, et à les traiter ensuite dans une grande cuve en bois où l'on formait un couple voltaïque au moyen de morceaux de fonte et de coke. Les premiers constituaient le pôle positif,

les seconds le pôle négatif. Ce procédé n'eut pas plus de succès que le précédent.

Elkington proposa, en 1871, de séparer électrolytiquement le cuivre des mattes cuivreuses. Les mattes étaient fondues et coulées en plaques que l'on plongeait ensuite dans un bain de sulfate de cuivre où elles servaient d'anodes. Des feuilles de cuivre laminé formaient les cathodes.

André, en 1877, extrait les métaux, tels que le cuivre et le nickel, contenus dans les mattes, etc. Il dispose pour cela, dans une dissolution de sulfate d'ammoniaque, entre une anode formée de plaques de matte et une cathode, un cadre rempli de grenaille d'un métal plus électro-négatif que les métaux renfermés dans la matte et dont il veut éviter le dépôt sur la cathode.

Ce procédé a aussi été essayé pour la séparation de l'argent et du cuivre des monnaies. L'alliage à traiter formant l'anode, était séparé de la cathode, faite d'une feuille de cuivre, par un cadre fermé sur chaque face par un treillis et rempli de tournures ou de grenailles de cuivre. L'électrolyte employé était de l'acide sulfurique dilué.

Sous l'action du courant le cuivre et l'argent se dissolvent, l'argent se précipite sur le cuivre renfermé dans le cadre séparant les électrodes, tandis que le cuivre dissous se dépose sur la feuille du même métal qui constitue la cathode. Lorsque l'alliage à affiner renferme de l'or, celui-ci, étant insoluble, tombe sur le fond de la cuve, d'où il peut être retiré.

En 1878, *Cobley* traitait les minerais sulfurés de cuivre par grillage, de manière à les transformer en sulfates. Il soumettait ensuite la masse grillée à un lessivage et électrolysait la dissolution ainsi obtenue, après avoir éliminé par précipitation, par la chaux, le fer qu'elle pouvait renfermer.

En 1881, M. *Deligny* se basant sur la conductibilité des

sulfures de cuivre naturels et sur leur attaque rapide par l'oxygène naissant en présence d'un acide, conçut l'idée d'électrolyser de l'acide sulfurique dilué, en prenant comme anode le minerai pulvérisé et comme cathodes des lames de cuivre. L'anode pouvait être formée soit par une couche de minerai étendue sur fond d'une cuve, soit par un sac rempli de minerai pulvérisé, soit encore par un cadre grillagé garni également de minerai pulvérisé. Le minerai ne s'attaquait pas suffisamment et la résistance à l'anode augmentait rapidement. Plus un corps est mauvais conducteur, plus les contacts doivent être parfaits ; mais, tel n'était pas le cas. Quand une anode contenant des impuretés se dissout, il se forme sur toutes ses parties une couche d'impuretés, mauvaises conductrices, qui déterminent de mauvais contacts et finissent par arrêter le courant. Ce phénomène peut se produire à la longue avec des anodes métalliques solubles, et à plus forte raison avec une anode composée de minerai en fragments plus ou moins serrés les uns contre les autres et, par conséquent, plus ou moins en contact.

La même année MM. *Blas* et *Miest* proposèrent de traiter directement les sulfures naturels de cuivre, de plomb et de zinc, en les agglomérant par la chaleur et la compression et en les disposant comme anodes dans un bain approprié. Le minerai, d'abord pulvérisé en petits grains de 5 millimètres de diamètre, puis comprimé dans des moules sous une pression de 100 atmosphères, était ensuite recouvert, chauffé à 600°, comprimé de nouveau, puis rapidement refroidi, de manière à faciliter le démoulage. Comme électrolyte, MM. Blas et Miest employaient la solution d'un sel du métal à extraire, dont le radical acide est capable de décomposer le sulfure. Pour la pyrite de cuivre et la galène ils employèrent de préférence les nitrates, et pour la blende le sulfate ou le chlorure

de zinc. Ce procédé, comme celui de Deligny, ne donna lieu à aucune application industrielle.

LE PROCÉDÉ MARCHESE

Marchese essaya aussi de traiter directement les minerais de cuivre en modifiant les méthodes de Deligny et de Blas et Miest, mais il se heurta aux mêmes difficultés. Il recourut alors à la fonte pour matte, ce qui lui permit d'éliminer la plus grande partie des matières mauvaises conductrices, et d'avoir une substance beaucoup plus riche, se coulant en plaques qui pouvaient servir d'anodes. Sa méthode ainsi modifiée, présente donc beaucoup d'analogie avec celle qui avait été préconisée par Elkington. Elle eut un certain succès, car elle donna lieu à plusieurs installations ; aussi la décrirons-nous d'une manière plus détaillée.

Le procédé Marchese consiste à fondre les minerais de cuivre pyriteux, dans le but d'obtenir une matte qu'on coule en plaques destinées à servir d'anodes solubles dans un bain de sulfate de cuivre. Dans les mattes riches on rencontre du sulfure cuivreux Cu^2S, du cuivre métallique en filaments extrêmement ténus et du protosulfure de fer FeS ; quant aux mattes pauvres elles renferment une plus grande quantité de sulfure cuivrique CuS, et de sesquisulfure de fer Fe^2S^3. La matte, qui est, en définitive, un mélange de sulfure de fer et de sulfure de cuivre, conduit bien l'électricité. Un couple — matte — sulfate de cuivre — cuivre — donne du cuivre métallique avec une force électromotrice inférieure à 1 volt.

Le procédé Marchese a été exploité, entre autres, par la *Société Electro-Métallurgique de Gênes*, dans ses usines de Casarza, près de Gênes, et par l'*Actiengesellschaft von Stollberg*, à Stollberg en Prusse.

L'installation électrolytique des usines de Casarza, était

faite pour produire deux tonnes de cuivre par jour, mais la Société Electro-Métallurgique abandonna plus tard le procédé pour traiter ses minerais d'après l'ancienne méthode. Comme l'exploitation du procédé Marchese offre néanmoins un grand intérêt, nous donnons ici des détails sur la marche qui a été suivie aux usines de Casarza (1).

Les minerais qui y étaient traités pour mattes se composaient de chalcopyrite mélangée de pyrite jaune de fer. Leur richesse moyenne en cuivre était de 15 0 0, et leur gangue de serpentine permettait de les fondre sans addition de fondants. D'autres minerais beaucoup plus riches, formés de phillipsite et de chacosine, et contenant en moyenne 50 0 0 de cuivre servaient, ainsi que nous le verrons plus loin, à préparer l'électrolyte.

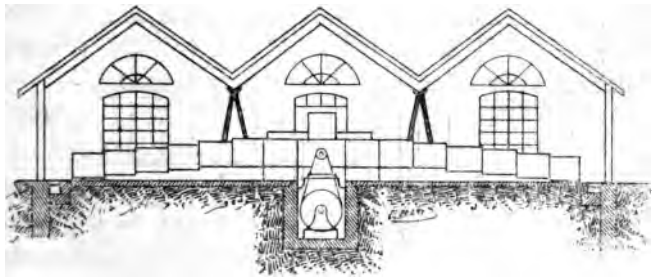


Fig. 82. — Coupe de la salle d'électrolyse de l'usine de Casarza.

La fonte pour matte était produite dans deux fours à manche, alimentés d'air par un ventilateur. Chaque four recevait environ 15 tonnes de minerai par 24 heures et donnait à peu près 50 plaques pesant 80 kilogrammes chacune. La dépense en coke anglais était de 14 pour cent. Les plaques coulées dans des moules de fonte mesuraient $0^{m}80$ de côté et $0^{m}03$ d'épaisseur. Pour obtenir dans la suite un bon contact

(1) D'après *La Lumière électrique.*

entre la plaque et le conducteur, on plongeait dans la mat

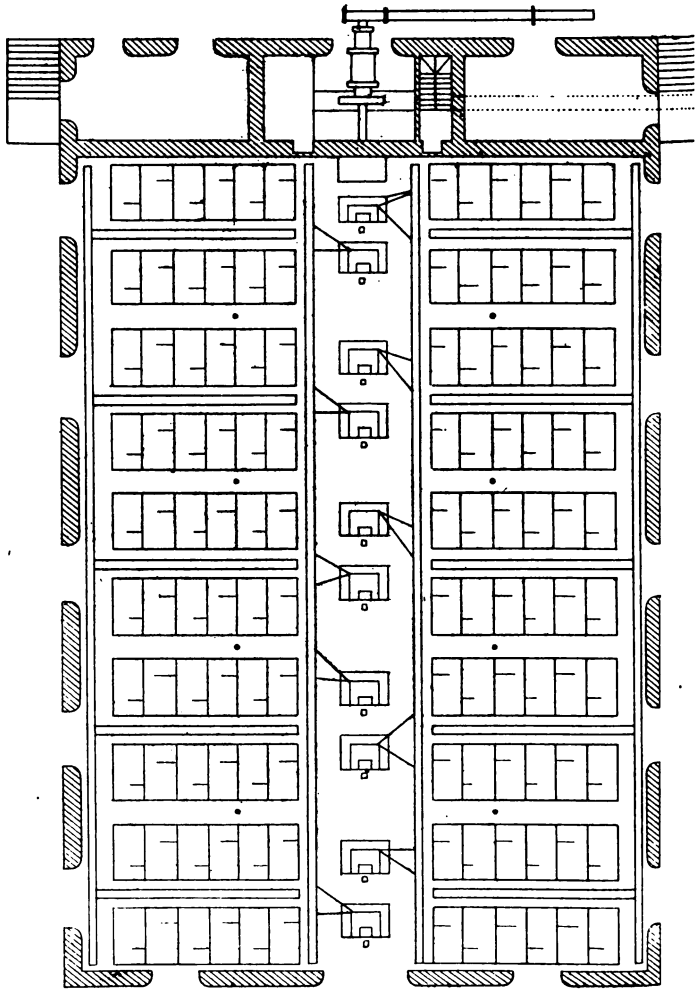


Fig. 83. — Plan de la salle d'électrolyse de l'usine de Casarza.

liquide une petite bandelette en cuivre souple, suffisamment

longue et mesurant 0m02 de largeur, qui reste attachée assez solidement lorsque la matte se refroidit. Quand on place des anodes ainsi préparées dans le bain, il faut avoir soin que la bandelette ne plonge pas dans le liquide, dont le niveau doit être maintenu à environ 2 centimètres au-dessous des bords supérieurs des plaques. Si la bandelette plongeait dans le liquide, elle serait, en effet, rapidement détruite et la plaque qu'elle supporte tomberait au fond de la cuve.

Le moulage des anodes présente quelques difficultés, car il se produit pendant le refroidissement un retrait fort inégal qui donne lieu à des ruptures. Les mattes qui contiennent environ 25 à 30 0/0 de cuivre sont celles qui donnent les meilleurs résultats. Lorsqu'on prend soin de laisser refroidir les plaques à l'abri des courants d'air, les ruptures sont assez rares. Les anodes, sous l'action du courant, se décomposent régulièrement sur toute leur surface, de sorte qu'après une longue marche on peut, en les coupant transversalement, constater une série de couches très minces superposées, et qui peuvent être facilement séparées. Arrivées à cet état, les anodes ne présentent plus guère de cohésion ; il suffit, en effet, de les remuer pour les désagréger entièrement. Les couches extérieures sont naturellement les plus riches en soufre. Elles en contiennent jusqu'à 850 0. Les résidus après extraction du soufre sont repassés au four avec du minerai.

Les déchets provenant de la fonte et de la coulée, sont broyés au concasseur et mis en digestion avec des liqueurs électrolytiques épuisées. L'hydrogène sulfuré qui se produit, précipite les petites quantités de cuivre qui restaient en dissolution, et réduit le sulfate ferrique en sulfate ferreux. La solution, est décantée après repos, puis jetée ou dirigée dans des bacs de cristallisation pour en retirer le sulfate de fer.

Le résidu des bacs d'attaque est très riche en cuivre ; en e le sulfure de fer se dissout, tandis que le sulfure de cu reste intact.

Une analyse de ces résidus a donné :

Cuivre	52,1 0/0
Fer.....	18,4
Soufre	26,3

Les cathodes étaient formées de plaques de cuivre

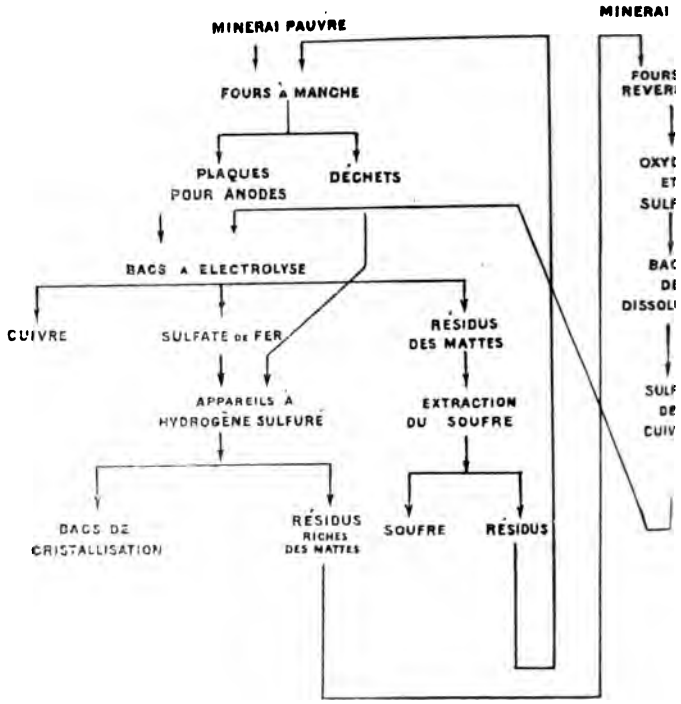


Fig. 81. — Schéma des diverses opérations.

minces, mesurant 0m70 de côté sur 0m0003 d'épaisseur, encadrées chacune dans deux montants en bois qui les empê-

chaient ainsi de venir en contact avec les anodes. Elles étaient suspendues par deux bandelettes de cuivre à une règle en bois placée en travers de la cuve. L'une de ces bandelettes, celle qui doit communiquer avec le conducteur, est repliée sur une longueur de 5 centimètres à angle droit et en lui donnant une petite courbure ; on l'ajuste sur le conducteur en l'attachant solidement au moyen d'un fil de cuivre enroulé en spirale, que l'on serre à l'aide d'une vis (voir la figure 85). On laissait les cathodes dans le bain jusqu'à ce qu'elles eussent atteint une épaisseur de 5 millimètres mesurée sur les bords. Les cathodes ne peuvent atteindre cette épaisseur qu'au bout

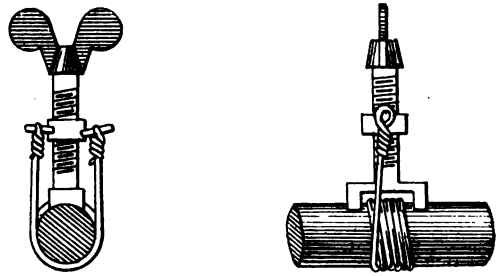


Fig. 85. — Attaches des cathodes.

de trois mois. Elles sont alors sorties des cuves, lavées à l'eau pure et séchées, puis repliées en trois bandes. Les conducteurs qui amenaient le courant aux cuves étaient formés de barres de cuivre de 0^m03 de diamètre. On préparait l'électrolyte en grillant au four à réverbères des minerais et des mattes riches qu'on traitait ensuite par de l'acide sulfurique. Le four à réverbère permettait de griller 6 tonnes par jour, avec une dépense en charbon de 12 pour cent. L'anhydride sulfureux provenant du grillage était transformé en acide sulfurique dilué, dans des chambres de plomb. Une partie de l'acide ainsi produit servait à la préparation de l'électrolyte, et le reste était concentré.

Le grillage au four doit être conduit de manière à obtenir plutôt des oxydes que des sulfates, car l'oxyde de fer est insoluble dans l'acide sulfurique dilué, de sorte que la dissolution préparée avec cet acide renferme moins de fer. Le traitement à l'acide sulfurique dilué se faisait dans des cuves à grandes surfaces, revêtues intérieurement de feuilles de plomb. L'électrolyte ainsi préparé sert à remplir les cuves, et une fois en marche, il suffit de maintenir constante sa teneur en cuivre en le faisant circuler sur du minerai et de la matte riches grillés, comme il vient d'être dit.

Au commencement de l'électrolyse la teneur en cuivre de la dissolution est de 4 0 0. On peut continuer l'opération jusqu'au moment où la teneur s'est abaissée à 0.1 0 0.

L'acide sulfurique libre renfermé dans l'électrolyte empêche le fer de se déposer avec le cuivre. Le sulfate ferreux en dissolution empêche l'oxygène de se dégager à l'anode et le sulfate ferrique, dont il y a toujours une certaine quantité, prévient tout dégagement d'hydrogène. Mais, la réduction de ce dernier sel occasionne une certaine dépense d'énergie.

Les cuves électrolytiques étaient construites en bois avec revêtement intérieur en feuilles de plomb et mesuraient 2 mètres de longueur et 0^{m}90 de largeur sur 1 mètre de hauteur. Les parois des cuves avaient 0^{m}03 d'épaisseur et étaient consolidées extérieurement par des ferrures. La garniture intérieure, en feuilles de plomb, était établie sans soudure, au moyen d'un joint spécial. Le prix de revient d'un bac ainsi construit s'élevait à 220 fr.

Voici comment il fallait entretenir la circulation de l'électrolyte, qui est ici d'une très grande importance. Lorsqu'on électrolyse une dissolution de sulfate de cuivre avec une anode de cuivre, le liquide, s'il est au repos, se sursature au fond de la cuve et s'appauvrit à la partie supérieure. Le cuivre

se dépose sur la partie inférieure de la cathode sous forme de granules plus ou moins gros, tandis qu'à la partie supérieure il forme un dépôt très faible le plus souvent noir et pulvérulent. Dans le cas qui nous occupe, la différence de composition du bain est encore plus prononcée et il faut absolument arriver à une circulation parfaite de l'électrolyte.

Dans l'établissement de Casarza, les électrolyseurs étaient disposés en cascade. La chute de chaque cuve était de 0m15. — Toutes les cuves étaient rangées par séries de six. L'électrolyte contenu dans un réservoir placé à un niveau supérieur

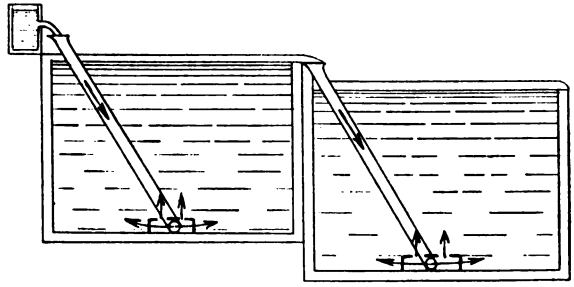


Fig. 86. — Coupe de cuves électrolytiques.

aux cuves est conduit au fond de la première, par un tuyau en plomb courbé à angle droit et percé de trous dans la partie qui repose sur le fond de la cuve. Grâce à ce dispositif, le liquide se répartit uniformément entre toutes les électrodes.

Le liquide de chaque cuve doit être renouvelé toutes les heures. Les meilleures pompes à utiliser sont les pompes centrifuges revêtues intérieurement d'un alliage de plomb et d'antimoine qui résiste très longtemps.

Le matériel électrique se composait de 20 dynamos disposées en deux batteries de 10 machines. Chaque dynamo était reliée avec 12 bacs disposés en tension et chaque bac était chargé de 15 anodes et de 16 cathodes. La distance entre les élec-

trodes était de 5 centimètres environ. La surface totale utile était donc de près de 220^{m2}.

Les dynamos Siemens-Halske, du type C[18] donnent un courant de 240 ampères avec une différence de potentiel de 15 volts, lorsque la résistance extérieure est de 0.0625 ohm et la vitesse de rotation de 950 tours à la minute.

Les $12 \times 240 = 2.880$ ampères qui traversent l'électrolyte devraient donner environ 82 kilogrammes de cuivre par 24 heures et par machine, lorsque le courant ne sert qu'à précipiter le cuivre, ce qui n'est pas le cas ici, puisqu'une partie de l'énergie travaille à la décomposition du persulfate de fer basique. Pour arriver à produire 100 kilogrammes de cuivre par dynamo et par 24 heures, il a fallu pour compenser ce travail, augmenter l'intensité du courant. Ce but a été atteint en diminuant la résistance du circuit extérieur et non par une augmentation de vitesse.

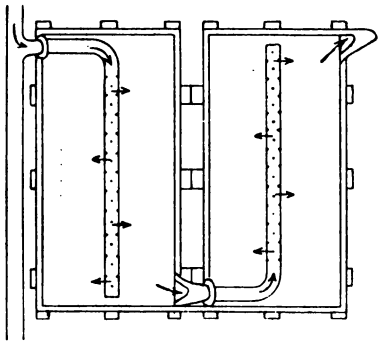


Fig. 87. — Plan de cuves électrolytiques.

Cette résistance devrait être environ dix fois plus grande que celle de l'induit pour arriver à un rendement proportionnel à la force motrice employée et à l'électricité produite par la machine dynamo. La *Société Electro-Métallurgique* qui disposait d'une force motrice suffisante et désirait obtenir un courant de grande intensité, s'est efforcée de produire une résistance extérieure qui fût égale à celle de l'induit. Dans ces conditions, chaque machine donnait 400 ampères avec une différence de potentiel de 11 volts mesurée aux

bornes de la machine. On était obligé d'augmenter la résistance d'un des 12 bacs, la surface des électrodes et la distance à laquelle elles étaient placées produisant une résistance de circuit extérieure inférieure à la résistance voulue. Les deux tonnes de cuivre produites par 24 heures correspondaient à un rendement de 75 0/0.

LE PROCÉDÉ SIEMENS-HALSKE

MM. Siemens et Halske ont adopté un mode de traitement des minerais de cuivre au moyen d'électrolyseurs à circulation continue, dans lesquels des anodes en charbon sont séparées de cathodes en cuivre par des diaphragmes.

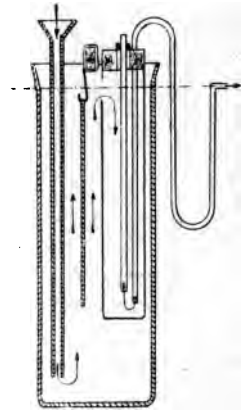


Fig. 88.
Electrolyseur Siemens-Halske.

Les pyrites de cuivre à traiter sont soumises à un grillage à basse température, en vue de les transformer principalement en sulfure cuivreux et en sulfate cuivrique. Dans ce grillage, le sulfure de fer passe presque en totalité à l'état d'oxyde. La masse grillée est lessivée avec une dissolution de sulfate ferrique qui transforme les sulfures cuivreux et cuivrique, ainsi que l'oxyde de cuivre, en sulfate de cuivre, c'est-à-dire en sel soluble. Le sulfate ferrique attaque énergiquement le sulfure cuivreux et passe à l'état de sulfate ferreux. Le liquide cuivreux ainsi obtenu est dirigé dans un électrolyseur disposé de manière (voir la figure 88) à ce que la dissolution soit obligée de circuler autour de la cathode sur laquelle le cuivre se dépose, tandis que le sulfate ferrique est en partie *réduit à l'état de sel ferreux*. Le liquide arrive ensuite en

contact avec l'anode où le sulfate ferreux est tranformé par l'oxygène naissant en sel ferrique, ce qui empêche la polarisation à cette électrode.

Il est généralement plus commode d'employer des courants électriques à haute tension, de sorte qu'on est obligé de disposer un grand nombre d'électrolyseurs en série. Ces électrolyseurs doivent être rangés en cascade, afin que l'électrolyte puisse circuler de l'un à l'autre et traverser ensuite une série de bacs de lixiviation également disposés en cascade, en commençant par le bac qui renferme le minerai le plus épuisé pour terminer par celui qui vient d'être chargé de minerai grillé ; de là, retourner aux électrolyseurs. Lorsque le cuivre renfermé dans la masse grillée est entièrement réduit à l'état de sulfure cuivreux, l'électrolyte qui s'écoule du dernier bac de lixiviation contient exactement les mêmes quantités de sulfate de cuivre, de sulfate de fer et d'acide sulfurique, qu'avant son passage aux électrolyseurs. Par contre, lorsque le cuivre est en partie à l'état d'oxyde, le liquide sera plus riche en cuivre, mais sa teneur en fer et en acide sulfurique libre aura diminué. Autant que nous sachions, ce procédé n'a pas reçu d'applications industrielles (1).

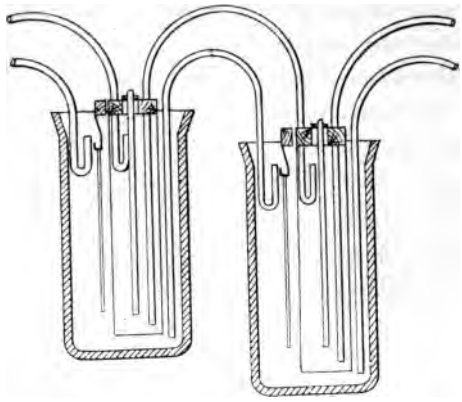


Fig. 89. — Electrolyseurs Siemens-Halske disposés en cascade.

(1) Voir *Additions* à la fin du volume.

Des nombreux procédés qui ont été proposés jusqu'ici pour le traitement par électrolyse des minerais de cuivre, nous n'en voyons pas d'autres qui méritent d'être décrits au point de vue électro-chimique. Tous ces procédés sont basés sur une lixiviation suivie d'une précipitation par voie électrolytique.

CHAPITRE XVIII

TRAITEMENT DES MINERAIS DE ZINC, DE NICKEL D'ANTIMOINE TRAITEMENT DES RÉSIDUS STANNIFÈRES

LE PROCÉDÉ LAMBOTTE-DOUCET

M. Lambotte-Doucet a essayé de traiter par l'acide chlorhydrique dilué les minerais de zinc préalablement grillés. Il a préparé de cette manière une solution saturée de chlorure de zinc contenant aussi du chlorure de fer, qu'il éliminait en précipitant ce dernier métal à l'état d'oxyde, au moyen d'hypochlorite de chaux et d'oxyde de zinc. La solution, débarrassée du précipité par décantation ou filtration, était ensuite dirigée dans des cuves où elle était soumise à l'électrolyse. Les anodes sont en charbon de cornue ou en graphite et les cathodes en minces feuilles de zinc. Sous l'action du courant, le chlorure de zinc se décompose en chlore qui se dégage au pôle positif et en zinc qui se précipite sur la cathode. Mais, par suite du dégagement de chlore, l'électrolyte devient assez rapidement acide, l'anode se polarise, le courant s'affaiblit et la précipitation du zinc s'arrête.

LES PROCÉDÉS LUCKOW, WATT, BURGHARDT, LALANDE ET KILIANI

M. Luckow a essayé de traiter directement par électrolyse les minerais de zinc dans un bain d'acide chlorydrique, en prenant comme anode le minerai additionné de coke et placé dans un cadre grillagé, et comme cathodes des feuilles de zinc laminé.

M. Watt dissout les oxydes et les carbonates de zinc dans des acides organiques, de préférence dans de l'acide acétique à 15 *ou* 20 0/0. *Il électrolyse* ensuite les dissolutions obtenues

en prenant comme anodes des plaques de charbon de cornue, des feuilles de platine ou de métal platiné, et comme cathodes des feuilles de zinc.

M. Burghardt procède à l'extraction du zinc par électrolyse des dissolutions de zincates alcalins. Les minerais sont d'abord grillés pour en éliminer le soufre, l'arsenic et l'antimoine, puis ils sont traités dans un bain de soude en fusion. La masse obtenue après refroidissement est épuisée par de l'eau bouillante et la dissolution ainsi produite est soumise à l'électrolyse.

M. Lalande a réalisé l'extraction du zinc par l'électrolyse de ses dissolutions de zincate de soude ou de potasse. La caractéristique de son procédé consiste dans l'emploi comme cathode d'une couche de mercure qui absorbe le zinc au fur et à mesure qu'il se précipite. L'anode est en fer. Les dissolutions de zincate de potasse conduisent bien le courant et l'on peut employer une forte densité de courant à la cathode sans occasionner un fort dégagement d'hydrogène. On peut donc, sans grande dépense d'énergie et sans recourir à un courant fort, mais de longue durée, précipiter la presque totalité du zinc en dissolution et régénérer ainsi la potasse qui peut resservir pour traiter une nouvelle quantité d'oxyde de zinc.

M. Lalande sépare le zinc de l'amalgame produit en soumettant ce dernier à la distillation. Le mercure distille et le zinc reste dans les cornues; mais nous ne croyons pas que ce dernier soit exempt de traces de mercure. Il est d'ailleurs difficile de manier de grandes quantités de mercure, et surtout de procéder à des distillations, sans donner lieu à des pertes toujours considérables et fort onéreuses, vu le prix du mercure. L'électrolyte employé peut rester assez longtemps exposé à l'air sans qu'on soit obligé de le décarbonater.

Le métal obtenu par électrolyse des dissolutions de zincate alcalin étant très pur, on peut procéder à l'affinage de ce

métal en prenant comme anodes des plaques de métal à affiner, comme cathodes des minces feuilles de zinc, et comme électrolyte une solution de soude caustique.

M. Kiliani a proposé, pour effectuer la séparation du zinc, d'opérer en solution ammoniacale, en prenant pour anodes des feuilles de fer.

LE PROCÉDÉ LÉTRANGE.

Le procédé Létrange revendiqué par MM. Parodi et Mascazzini, consiste à traiter les minerais de zinc de manière à produire du sulfate de zinc, à dissoudre le sel formé et à électrolyser la dissolution obtenue, en prenant comme anodes des plaques de charbon ou des feuilles de plomb inattaquables par l'acide sulfurique, et comme cathodes de minces feuilles de zinc.

Les blendes à traiter sont grillées de manière à transformer la plus grande partie du zinc en sulfate. Les vapeurs d'anhydride sulfureux qui se dégagent durant le grillage sont dirigées sur du minerai déjà calciné ou sur de la calamine, afin d'en transformer le zinc en sulfite. L'excès de vapeurs acides passe dans des chambres de plomb et donne de l'acide sulfurique dilué qui peut servir à dissoudre de la calamine. Pour que le grillage soit parfait, le minerai ne doit pas être trop fin. Par le grillage il devient friable et est plus facile à pulvériser. Les minerais grillés, ou les calamines qui ont été traités par l'anhydride sulfureux, sont rapidement transformés en sulfate par exposition à l'air.

Pour simplifier le procédé, on peut aussi traiter immédiatement par l'eau les minerais qui ont été soumis à l'action de l'anhydride sulfureux et soumettre à l'électrolyse la solution de sulfite de zinc, comme on le ferait pour une dissolution de sulfate du même métal. L'acide sulfurique utilisé pour la transformation du zinc en sulfate est donc produit par le

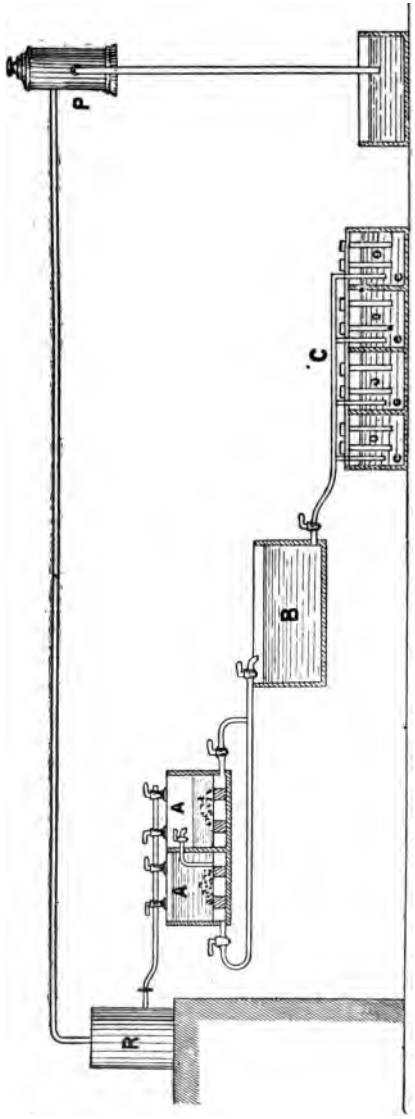


Fig. 90. — Cuves et électrolyseurs du procédé Létrange.

minerai lui-même et est continuellement régénéré, sauf celui qui s'est combiné avec la chaux, la magnésie, le fer, etc., et qui est naturellement perdu.

La marche de l'opération est la suivante : Le minerai grillé et pulvérisé est placé dans des bacs de lixiviation A, dans lesquels on fait arriver lentement l'électrolyte déjà épuisé par un passage dans les électrolyseurs, ou par de l'eau si c'est une première opération. L'électrolyte régénéré ou produit s'écoule ensuite dans un réservoir B, et de là traverse une série d'électrolyseurs C. La solution y pénètre par des tubes

plongeant jusqu'au fond des cuves. Sous l'action du courant, le zinc se dépose en partie et la solution appauvrie, renfermant l'acide sulfurique mis en liberté, s'écoule à la partie supérieure des cuves électrolytiques par des tuyaux placés au niveau voulu qui la dirigent dans une citerne, d'où une pompe la ramène dans le réservoir R. De ce dernier elle passe dans les cuves de lixiviation A, les électrolyseurs, etc. On continue ainsi à faire circuler l'électrolyte jusqu'à épuisement du minerai.

Les sels de fer renfermés dans la dissolution se décomposent sous l'action du courant; le fer réduit à l'état de péroxyde à l'anode tombe sur le fond des cuves sous forme de boues.

L'électrolyte peut être utilisé aussi longtemps qu'il ne renferme pas trop de sels de chaux, de magnésie, d'alumine, etc. On le remplace alors par une nouvelle dissolution de sulfate de zinc, obtenue en traitant des minerais sulfatés par de l'eau ou des calamines par de l'acide sulfurique dilué. Un cheval-vapeur peut produire 4,8 kilogrammes de zinc par 24 heures.

Ce procédé a été essayé à Saint-Denis et à Romilly (1).

TRAITEMENT DES MINERAIS DE NICKEL

Pour l'extraction du nickel, on réduit le minerai à l'état de matte sulfureuse, pauvre en fer, que l'on traite ensuite comme les mattes de cuivre. Le minerai est fondu avec du plâtre et la matte ainsi obtenue est affinée au four à reverbère ou au convertisseur, puis coulée en plaques. Afin de pouvoir être suspendues et reliées aux conducteurs, ces plaques doivent être munies d'une petite lame de cuivre suffisamment solide, dont on place une extrémité dans le moule au moment de procéder

(1) Voir *Additions* à la fin du volume.

à la coulée, ou être percées à une extrémité de deux trous pour des crochets.

Dans une petite installation créée depuis peu en Allemagne, les plaques ainsi préparées sont de forme carrée, mesurent 0^m75 de côté et ont 0^m03 d'épaisseur. Les cathodes sont formées de feuilles minces de nickel ayant 0^m70 de côté et un quart de millimètre d'épaisseur. Pour éviter qu'elles ne viennent en contact avec les anodes, on les encadre dans deux montants en bois et on les suspend à une règle en bois au moyen de deux bandelettes de cuivre comme celles utilisées pour les anodes. On les débarrasse ensuite de ces montants en bois, lorsqu'elles ont acquis par dépôt de nickel une raideur suffisante pour que l'on puisse les laisser suspendues dans le bain sans crainte qu'elles entrent en contact avec les anodes.

Les cuves électrolytiques sont en bois, revêtues intérieurement d'une forte couche de résine. Elles mesurent 1^m50 de longueur sur 0^m90 de largeur et 0^m85 de hauteur. Chaque cuve renferme 10 plaques de matte et 11 feuilles de nickel. Les conducteurs qui amènent le courant sont en cuivre rouge, ont 0^m02 de diamètre et longent les bords des cuves. Comme électrolyte, on emploie une dissolution de sulfate de nickel ammoniacal, qu'une petite hélice, tournant verticalement au milieu de chaque cuve, maintient continuellement en agitation. Ces bacs sont au nombre de quatre.

La précipitation est de 20 kilogrammes en 24 heures. La force motrice nécessaire est de 3 chevaux. Lorsque les cathodes ont atteint 1 centimètre d'épaisseur, on les enlève du bain pour les remplacer par des nouvelles feuilles de nickel. Quant aux anodes, lorsqu'elles sont épuisées on les remplace également par de nouvelles plaques de matte. Les résidus sont concassés et grillés dans un four à reverbère pour éliminer l'excès

de soufre qu'ils renferment. La matte grillée est ensuite repassée au four pour matte avec le minerai. L'électrolyte étant assez rapidement saturé de sulfate de fer, on le fait couler dans un grand bac en bois et l'on y fait passer un courant de chlore pour péroxyder le fer, que l'on précipite ensuite par le carbonate de soude. Au moyen d'un filtre-presse on sépare le précipité du liquide qu'on renvoie dans les électrolyseurs, et ainsi de suite (1).

La *Canadian Copper Company* (2) a fait tout dernièrement installer à Cleveland (Ohio) une grande usine pour le traitement, par voie électrolytique, de ses mattes nickel-cuivre.

Ces mattes renferment en moyenne :

Cuivre.....	43.4 0/0
Nickel.....	40.0 0/0
Soufre.....	13.8 0/0
Fer.....	0.3 0/0
Argent.....	217 grammes à la tonne.
Platine.....	15 »
Or..... de	3 à 6 »

Les électrolyseurs sont munis d'un dispositif permettant l'injection d'air sous pression. L'opération consiste à précipiter d'abord le cuivre, puis le nickel.

Les anodes sont formées de plaques de matte et les cathodes de minces feuilles de cuivre.

L'électrolyte est obtenu par la dissolution d'une certaine quantité de matte dans de l'acide sulfurique dilué. Cette solution de sulfate double est acidifiée de manière à contenir au moins 8 pour cent d'acide sulfurique libre. Toutefois, pour éviter la répétition de cette opération, on peut de suite l'acidi-

(1) Voir *Additions*.

(2) D'après *L'Industrie électro-chimique*. J. Fritsch, éditeur.

fier davantage. En outre, pour empêcher la précipitation de l'arsenic, il faut additionner l'électrolyte de 0,5 0/0 de sulfate d'ammoniaque, et pour retenir dans les boues l'argent à l'état de chlorure insoluble, il faut y ajouter un peu d'acide chlorhydrique.

La solution est électrolysée jusqu'à ce que la presque totalité du cuivre soit précipitée, puis elle est conduite dans d'autres cuves où elle est ou additionnée de sulfure de sodium ou filtrée sur du sulfure de nickel, afin d'en éliminer les dernières traces de cuivre.

La solution de nickel peut, en outre, être débarrassée de la petite quantité de fer qu'elle renferme par addition d'oxyde de nickel fraîchement précipité. Après filtration, la solution qui doit être neutre ou légèrement ammoniacale, est soumise à l'électrolyse. Les anodes sont des plaques de nickel à 95 0 0, et les cathodes des feuilles de nickel pur.

La dépense en force est de 2,33 chevaux-heure par kilogramme de nickel précipité.

Les bains neutres deviennent acides avec des anodes solubles, et alcalins avec des anodes insolubles. En ce cas, on les neutralise par addition d'acide sulfurique. En alternant des anodes solubles et des anodes insolubles — celles-ci sont en charbon de cornue — on maintient les bains constamment neutres.

Les boues recueillies sur le fond des cuves sont séparées des débris d'anodes par tamisage, puis traitées à chaud par de l'acide dilué.

Le résidu séparé par filtration est séché, fondu et coulé en plaques.

L'argent auro-platinifère ainsi obtenu est affiné électrolytiquement suivant le procédé Moebius. Le résidu or-platine est *dissous* dans l'eau régale; la petite quantité d'argent qui a pu

rester dans l'or est, par conséquent, transformée en chlorure que l'on sépare par filtration.

L'or est précipité par le sulfate ferreux, puis séparé par filtration.

Quant à la liqueur filtrée qui contient le platine, elle est additionnée de chlorure d'ammonium. En calcinant ensuite le platine précipité à l'état de chlorure double, on obtient ce métal sous forme de mousse.

Ces deux descriptions montrent quel parti l'industrie du nickel peut tirer de l'affinage électrolytique.

TRAITEMENT DES MINERAIS D'ANTIMOINE

Les minerais d'antimoine et les composés antimonifères solubles dans le sulfure de sodium peuvent être traités au moyen d'une dissolution de ce sel que l'on soumet ensuite à l'action du courant électrique. La stibine $Sb^2 S^3$, qui est le principal minerai servant à l'extraction de l'antimoine, se prête assez bien à ce traitement. La dissolution de sulfure de sodium ne doit pas être trop riche en soufre, car il s'en sépare une certaine quantité sous l'action du courant et elle ne doit pas non plus contenir trop de sodium, car elle offre plus de résistance. On ajoute du reste à l'électrolyte 3 0/0 environ de chlorure de sodium pour augmenter sa conductibilité. La dissolution ne doit pas non plus être saturée de sulfure d'antimoine; par contre, il faut qu'il y ait un léger excès de sulfure de sodium.

La densité de l'électrolyte doit être de 12° Baumé.

Les cuves électrolytiques peuvent être en fer et servir de cathodes. Il est cependant préférable de former ces dernières avec des feuilles de fer que l'on suspend dans l'électrolyte. Les anodes peuvent être en plomb ou en antimoine à affiner.

L'antimoine se dépose sur la cathode sous forme de poudre noirâtre ou d'écailles *cristallines*. Pour le séparer des cathodes,

il suffit de brosser sous l'eau ces dernières avec une brosse en fil de fer. On recueille l'antimoine, puis on le lave d'abord avec une dissolution diluée de sulfure de sodium et de soude, ensuite avec de l'eau acidulée par une petite quantité d'acide chlorhydrique, et finalement avec de l'eau pure. Le produit ainsi lavé est séché et fondu.

La force électromotrice nécessaire est de 2 à 2 1/2 volts.

Le traitement des minerais d'antimoine par électrolyse n'offre guère d'intérêt au point de vue industriel.

L'affinage électrolytique de l'antimoine ne présente pas de difficultés. L'électrolyte qui donne les meilleurs résultats est une dissolution de trisulfure d'antimoine dans un sulfure alcalin. L'antimoine peut être obtenu sous forme de plaques. Ces dernières sont très cassantes.

Ainsi que le démontre l'analyse suivante, l'antimoine électrolytique est absolument pur et peut être employé pour un grand nombre de destinations sans autre affinage, bien qu'on puisse le couler en lingots de la manière ordinaire et qu'on puisse l'améliorer légèrement, si on le désire :

	Antimoine électrolytique tiré directement de la cathode.	Métal coulé préparé avec de l'antimoine électrolytique.	Antimoine affiné préparé par la voie sèche.
Arsenic.....	»	»	traces
Soufre.....	0.288	0.0001	0.1000
Fer.....	0.008	0.0046	0.0100
Plomb.....	traces	0.0084	0.0303
Cuivre.....	»	»	»
Sodium.....	0.014	»	»
Antimoine ...	99.690	99.9869	99.8587

TRAITEMENT DES RÉSIDUS STANNIFÈRES

Il ne pourra être question ici que du traitement des déchets *de fer-blanc*, l'unique matière à laquelle ont été appliqués

jusqu'à présent les procédés électrolytiques, car les minerais d'étain peuvent être traités économiquement par les procédés ordinaires. Quant à l'affinage de l'étain, il ne présente aucune difficulté.

La fabrication des boîtes de conserve et autres objets en fer blanc, donne lieu à un déchet de 6 à 7 0/0 qui, vu la quantité d'objets fabriqués, monte annuellement à plusieurs milliers de tonnes. Le poids des vieilles boîtes et vieux objets rejetés, s'élève aussi chaque année à un tonnage énorme. Tous ces objets ou déchets renferment de à 3 à 9 0/0 d'étain, ce qui permet de compter sur une bonne moyenne de 5 0/0.

Parmi les nombreux brevets qui ont été pris pour le traitement de ces résidus, il y en a peu qui aient donné de bons résultats.

M. Keith a construit à cet effet un appareil qui se compose d'une chaudière en fer, à fond en forme de trémie, mesurant $1^{m}80$ de longueur sur $1^{m}20$ de largeur, et $4^{m}80$ de profondeur, au-dessus de laquelle tourne un arbre portant deux cylindres, sur lesquels passent deux chaînes sans fin, qui plongent jusqu'au fond de la chaudière. Ces deux chaînes sont faites de manière à pouvoir recevoir des barres de fer placées horizontalement, allant de l'une à l'autre, et qui peuvent être facilement enlevées. A ces barres, qui ont $1^{m}50$ de longueur et qui sont espacées les unes des autres de $0^{m}30$, sont fixés les résidus de fer blanc, de sorte qu'en tournant l'arbre lentement, ils plongent dans la chaudière qui est remplie d'une dissolution de chlorure de sodium, additionnée de soude caustique. Les chaînes, les barres et les déchets de fer blanc sont reliés par l'arbre avec le pôle positif, et la chaudière est reliée avec le pôle négatif de la dynamo. Sous l'action du courant, l'étain se dissout à l'état de stannate de soude et se précipite sous forme de petits cristaux sur les parois de la chaudière, d'où

il tombe sur le fond de l'appareil. La force motrice nécessaire est de 5 chevaux. Six ouvriers peuvent traiter en 24 heures environ une tonne et demie de déchets, rendant 4 0 0 d'étain, ce qui porte à 60 kilogrammes la production d'étain pour ce laps de temps.

Ce procédé, il faut le dire, laisse beaucoup à désirer au point de vue de l'outillage. Cependant, l'électrolyte employé donne de bons résultats.

Il a quelques années, on avait aussi créé une installation destinée à extraire l'étain des déchets de fer blanc et à fabriquer, comme sous-produit, du sulfate de fer. Cette installation comportait 8 cuves électrolytiques en bois, mesurant intérieurement 1^m50 de longueur, 1^m de hauteur et 0^m70 de largeur. Leurs parois, épaisses de 5 centimètres, étaient recouvertes intérieurement d'une forte couche de caoutchouc.

Ces bacs étaient disposés sur une plateforme à environ un mètre du sol. Deux bacs en bois placés non loin de là servaient à recevoir les déchets déjà traités. L'installation comprenait, en outre, un certain nombre de bacs de dissolution, de concentration et de cristallisation.

Les déchets à traiter étaient chargés dans de grands cadres en bois grillagés, mesurant intérieurement 1^m20 de longueur sur 0^m85 de hauteur et 0^m30 de largeur. Un certain nombre de déchets, longs et étroits, étaient disposés verticalement dans la masse pour y jouer le rôle de conducteurs ; leurs extrémités supérieures étaient soudées ensemble afin de permettre de les relier plus facilement au conducteur principal. Ces cadres ainsi chargés étaient mis en communication avec le pôle positif. Les cathodes étaient formées de feuilles de cuivre de 1^m20 de longueur, 0^m95 de largeur et 0,0015 d'épaisseur. Ces feuilles, rendues rigides par une épaisse bordure de *cuivre,* étaient étamées, ce qui les rendait inattaquable au

bain ; celui-ci était composé d'un mélange de 1 volume d'acide sulfurique à 60° Baumé, et de 9 volumes d'eau.

Chaque cuve renfermait un cadre ou anode et deux cathodes placées à 0m10 de chaque côté du cadre, dans des glissières fixées entre les parois de la cuve. Au-dessus de la série des bacs circulait un chariot à palan qui permettait de monter ou de descendre les cadres et les plaques de cuivre. Un dispositif de leviers et d'excentriques fixé aux bacs et mis en action par la machine à vapeur, donnait aux cadres un mouvement vertical qui les soulevait de cinq centimètres, environ deux fois par minute.

Au début de l'opération, l'étain qui se déposait était spongieux, mais une fois l'acide en partie neutralisé, il se précipitait en petits cristaux qui tombaient sur le fond du bain. Quand l'opération avait duré 5 à 6 heures, on sortait les déchets et on les portait dans les bacs à sulfate de fer, où le fer se dissolvait rapidement en laissant inattaqué l'étain qu'on recueillait pour l'ajouter à celui qui avait été ramassé sur le fond des cuves électrolytiques.

L'électrolyte s'enrichissait assez vite en sulfate de fer. En quelques semaines l'acide en était saturé ; on le faisait alors couler dans les bacs à sulfate de fer. La dynamo employée, une machine Siemens et Halske C[18], actionnée par un moteur à vapeur de 8 chevaux, donnait un courant de 240 ampères sous 15 volts. Il aurait certes été préférable d'utiliser comme électrolyte une dissolution de soude caustique qui, comme nous avons vu plus haut, dissout très facilement l'étain, surtout à chaud, en laissant le fer inattaqué.

Actuellement, plusieurs usines procèdent avec bénéfice au traitement des résidus de fer blanc. On peut résoudre cette question de différentes manières.

Nous sommes arrivés à préparer de l'étain pur en traitant

par électrolyse de la mitraille d'étain. Il faut naturellement établir pour chaque variété de métal un électrolyte spécial dont la composition ne peut être déterminée que d'après la teneur en divers métaux des lots à affiner. Il va sans dire que l'on peut procéder à des inquartations, c'est-à-dire à des mélanges de lots en proportions déterminées, d'après leurs teneurs en divers métaux.

CHAPITRE XVIII

PRÉPARATION D'ALCALIS CAUSTIQUES ET DE CHLORE PAR ÉLECTROLYSE DES CHLORURES ALCALINS

Lorsque, en employant des électrodes inattaquables, on électrolyse une dissolution aqueuse d'un chlorure alcalin, comme, par exemple, du chlorure de sodium (NaCl), on obtient au pôle positif du chlore (Cl) et au pôle négatif du sodium (Na). Ce dernier décompose l'eau en donnant de la soude caustique (NaOH) qui reste en dissolution, et de l'hydrogène qui se dégage.

Cette réaction fut le point de départ de nombreuses recherches tendant à préparer, en partant du chlorure de sodium, le chlore et la soude, deux produits qui à cause de leurs emplois multiples, ont une grande valeur commerciale.

Le chlorure de sodium, produit bon marché, est connu suivant sa provenance, soit sous le nom de sel gemme, soit sous celui de sel marin. C'est un des corps les plus répandus dans la nature, car on le rencontre non seulement dans le sein de la terre en couches épaisses, mais encore en dissolution dans les eaux de la mer et des lacs salés.

Si la séparation du chlore et de la soude paraît extrêmement simple en théorie, il n'en est pas ainsi dans la pratique ; car, non seulement les éléments séparés se recombinent incessamment, mais il se forme en outre de l'hypochlorite de soude (ClONa). C'est, du reste, cette recombinaison des éléments du chlore et du sodium, qui, ainsi que nous le verrons dans la suite, constitue la difficulté à vaincre pour arriver à un résultat vraiment pratique.

De nombreux procédés ont été préconisés jusqu'à présent,

mais sans grand succès. Il est vrai que, grâce à certains dispositifs des cuves électrolytiques, plusieurs de ces procédés permettent de maintenir séparée la solution contenant le chlore, de celle qui tient en dissolution la soude ; mais la question de la force nécessaire pour vaincre la résistance opposée par ces dispositifs reste toujours à résoudre. On ne peut obtenir un procédé assez économique pour être exploité industriellement, qu'à condition de pouvoir faire passer dans les cuves électrolytiques un courant de forte intensité avec une force électromotrice peu élevée. Une autre difficulté, quoique d'ordre inférieur, et plus facile à résoudre, provient des électrodes positives qui se détériorent trop rapidement. Cette détérioration est due à la plus ou moins grande quantité d'hypochlorite de soude en dissolution dans le bain salé ; or, dans presque tous ces procédés il se produit plus ou moins de l'hypochlorite.

La présence de ce composé dans une dissolution chlorurée, employée comme électrolyte, diminue le rendement du courant. A cette combinaison du chlore avec une certaine quantité d'oxygène, il faut aussi attribuer la destruction rapide des électrodes. Plus la quantité d'hypochlorite renfermée dans l'électrolyte est grande, plus le rendement du courant est faible, et plus la destruction des électrodes est considérable. Ainsi, dans tous les procédés où le chlore peut se combiner avec la soude pour donner de l'hypochlorite, c'est de la production de ce dernier composé que dépend le rendement du courant électrique et, jusqu'à un certain point, l'usure des électrodes ; c'est-à-dire que, si le courant ne parvient pas à décomposer l'hypochlorite au fur et à mesure qu'il se forme, celui-ci, en augmentant graduellement, diminue proportionnellement le rendement du courant et accélère la désagrégation des électrodes.

Pour qu'un procédé soit pratique, il est de toute nécessité d'avoir toujours en service la même solution de chlorure, à laquelle on ajoute de temps en temps une nouvelle quantité de sel afin de remplacer celui qui a été décomposé en ses éléments, de sorte que, s'il y a accumulation d'hypochlorite, on arrivera forcément à un moment où il faudra ou décomposer l'hypochlorite ou rejeter la solution de chlorure de sodium. En ce qui concerne les électrodes, nous ne voyons qu'un moyen de prévenir l'inconvénient constaté, c'est de se servir d'électrodes en charbon graphité, car la substance à employer doit être bonne conductrice de l'électricité et d'un prix très abordable. D'ailleurs, nous ne connaissons pas de matière qui puisse mieux résister à l'action combinée du chlore et de l'oxygène que le charbon de cornue ou le graphite.

DES MOYENS PROPOSÉS POUR PRÉVENIR LA RECOMBINAISON DU CHLORE ET DE LA SOUDE

Quoique le nombre de procédés proposés pour prévenir la recombinaison des éléments isolés par le courant soit considérable, nous ne nous y attarderons guère.

Les uns font usage de diaphragmes poreux, les autres de cloisons imperméables disposées de manière à tenir séparés les éléments mis en liberté par l'électrolyte. Les cloisons de ce genre ne peuvent d'ailleurs être employées qu'en adoptant certaines dispositions mécaniques, en utilisant la différence de densité des deux solutions obtenues. Des deux manières on prévient presque complètement la recombinaison du chlore et de la soude; mais il reste alors la question de la force électrique nécessaire.

La construction de diaphragmes résistant à l'action du chlore et de la soude, présente de grandes difficultés. Un

diaphragme doit être assez poreux pour n'interposer qu'une faible résistance au passage du courant, tout en empêchant les deux liquides de se mélanger. Dans les procédés qui utilisent des cloisons non poreuses, on n'a pas à s'occuper de la résistance électrique, mais alors la décomposition chimique de l'électrolyte n'est pas aussi effective. D'une manière comme de l'autre, les électrodes ne doivent pas être trop éloignées, et la séparation des divers éléments de l'électrolyte ne peut dépasser un certain degré.

Tout essai de production de liqueurs plus alcalines, plus concentrées, ne tend qu'à augmenter la recombinaison entre le chlore et la soude.

Dans tous ces procédés, les solutions obtenues sont plus ou moins diluées et renferment une forte proportion de chlorure, de sorte qu'il faut, en dehors des autres traitements, leur faire subir une forte concentration avant d'en obtenir de la soude caustique solide.

Nous verrons dans la suite que M. L. Hulin et MM. Hargreaves-Bird sont arrivés à séparer la soude au fur et à mesure de sa production, au moyen de diaphragmes-cathodes, c'est-à-dire au moyen de cathodes poreuses en contact par une de leurs faces seulement avec l'électrolyte, de sorte que la lessive de soude produite s'écoule à travers elles.

A ces divers genres de procédés il faut ajouter ceux où l'on emploie un électrolyte en fusion avec une cathode en plomb en fusion, et ceux où l'on utilise une cathode en mercure. Ces métaux sont traités ensuite par l'eau, pour oxyder le sodium qu'ils ont absorbé et pour obtenir ainsi de la soude caustique.

L'emploi d'un électrolyte en fusion parait offrir certains avantages au point de vue industriel, malgré la rapide détérioration des appareils, car les chlorures alcalins en fusion détruisent rapidement les récipients et les électrodes.

Le mercure, employé comme cathode, permet de préparer le la soude pure. Il prévient presque complètement la formation d'hypochlorite et, comparativement à la force utilisée, a production est assez élevée. Cependant, dans la pratique, 'emploi du mercure présente aussi certaines difficultés, provenant de la grande quantité de métal qui doit être en circulation continue dans les électrolyseurs.

DES CONDITIONS REQUISES PAR UN BON PROCÉDÉ

Les conditions requises par un bon procédé peuvent se résumer ainsi :

1° Il ne doit pas y avoir recombinaison des éléments séparés électrolytiquement. L'hypochlorite qui se produirait détériorerait les électrodes. Cette production d'hypochlorite rendrait d'ailleurs impossible l'usage continu de la solution et diminuerait peu à peu le rendement électrique ;

2° La quantité de chlorure décomposé par watt et par bain doit être assez élevée ;

3° La solution caustique obtenue doit être assez concentrée et pure ;

4° L'appareil électrolytique doit être de construction simple, peu sujet aux détériorations, et ne pas nécessiter une trop grande surveillance durant l'électrolyse.

LES PROCÉDÉS SPILKER ET LOEWE, LESUEUR, HARGREAVES-BIRD, RICHARDS ET HOLLAND

Dans le procédé Spilker et Lowe, l'anode et la cathode sont séparées par un diaphragme constitué par une feuille de parchemin. On peut, paraît-il, augmenter la durée de cette dernière par addition, à la solution de chlorure de sodium renfermée dans le compartiment aux anodes, d'environ 2 0/0 de

chlorure de calcium ou de magnésium destinés à former sur le parchemin une couche de chlorure basique de calcium ou de magnésium. Les résultats que peut donner le procédé Spilker et Lœwe ne sont pas connus. Il est en expérimentation à la *Chemische Vereinigte Fabrike*, à Leopoldschall.

L'électrolyseur Lesueur utilisé, depuis 1892, à Rumford Falls (Etats-Unis), par la *Electro-Chemical C°*, se distingue des autres procédés par une anode en forme de cloche placée sur un diaphragme horizontal en amiante et en parchemin, et au-dessous duquel se trouve placée une cathode de fer. Ce procédé n'a pas, croyons-nous, rendu jusqu'ici de bien brillants résultats.

Dans le procédé Hargreaves-Bird exploité à Farnworth (Angleterre), par la *General Electrolytic Company*, on utilise des diaphragmes-cathodes de construction spéciale, permettant à la soude caustique formée de se séparer de l'électrolyte, au fur et à mesure de sa production. Elles sont formées d'une toile de cuivre recouverte sur une de ses faces d'une couche d'un feutrage d'amiante et d'une couche de matière poreuse.

Deux cathodes sont disposées de manière à séparer la cuve électrolytique en trois compartiments. Les faces filtrantes sont disposées de manière à être dans le compartiment central dont elles forment par conséquent deux des parois. L'électrolyte est dans ce compartiment où plongent plusieurs anodes en charbon de cornue. De l'acide carbonique et de la vapeur arrivent constamment dans les deux autres compartiments. Le premier est destiné à carbonater la soude produite qui suinte sur le grillage de la cathode ; quant à la vapeur, elle sert à dissoudre le carbonate de soude au fur et à mesure de sa formation et prévient ainsi toute réaction secondaire. La combinaison de l'acide et de la soude produit une

force électromotrice qui réduit la force électromotrice nécessaire à 3,4 volts. Le rendement en soude (NaOH) est de 1 gr. 196 par ampère-heure, et de 351 gr. par kilowatt-heure, celui en chlore est de 1 gr. 057 par ampère-heure et de 310 gr. par kilowatt-heure. Ces chiffres ont été établis sur 59 jours de travail. La soude Hargreaves-Bird ne renferme guère plus de 1 à 2 0/0 de chlorure de sodium.

Dans le procédé Richards et Holland les diaphragmes sont remplacés par des cloisons non poreuses disposées verticalement, mais qui ne touchent naturellement pas le fond de la cuve. La soude caustique formée à la cathode ne descend au fond de la cuve par sa propre densité et ne se diffuse que très lentement dans le compartiment de l'anode.

Les anodes sont constituées par des blocs de charbon de cornue grossièrement façonnés et enchâssés dans du plomb. Le charbon de cornue brut résiste mieux à l'action combinée du chlore et de l'oxygène que le charbon de cornue aggloméré. La fabrication des électrodes en charbon de cornue aggloméré étant assez coûteuse, il en résulte ainsi une notable économie. Ce procédé est exploité à St-Helens, dans le Lancashire. L'installation projetée était de 200 cuves de 7 mètres de longueur sur 2 mètres de largeur. Chaque cuve prend 5 volts et 700 ampères. La production hebdomadaire annoncée devrait être de 60 tonnes de soude à 73 0/0, et de 33 tonnes de chlore ; soit de 100 tonnes de chlorure de chaux.

LE PROCÉDÉ HULIN (1)

Les premiers essais du procédé L. Hulin datent de 1893. La caractéristique de ce procédé réside dans l'emploi de cathodes-filtres. M. L. Hulin se basant sur ce principe que les ions prennent naissance exclusivement au contact intime

(1) *Daprès L'Industrie électro-chimique.*

des électrodes a, en effet, imaginé de les faire passer au travers de l'électrode en arrière de l'électrolyte, en établissant l'électrode sous forme de filtre.

C'est le dispositif qui a aussi été adopté depuis dans le procédé Richards et Holland dont nous avons dit quelques mots. Les cathodes-filtres des électrolyseurs Hulin, sont en charbon poreux à grain très fin, et forment une paroi de l'électrolyseur, de sorte qu'une seule face est en contact avec l'électrolyte, c'est la face active, celle sur laquelle prennent naissance les ions, l'autre face donne issue aux produits séparés par le courant. Ces produits s'écoulent dans un compartiment contigu disposé à cet effet. C'est par différence de pression que l'écoulement se produit au travers du charbon poreux dont est formée la cathode-filtre.

Le procédé Hulin consiste donc à faire passer l'électrolyte au travers d'une cathode poreuse suivant une vitesse réglée sur l'intensité du courant. Les couches d'électrolyte avancent successivement vers la cathode; mais, au contact de cette dernière, la couche de dissolution de chlorure de sodium est remplacée par une mince couche de soude caustique qui, incessamment renouvelée, est absorbée au fur et à mesure par la matière poreuse sous l'influence de la poussée hydrostatique.

Ce dispositif évite toute accumulation de soude dans le circuit électrolytique ; l'électrolyte décomposé est constamment remplacé et le niveau maintenu constant. L'accumulation de la soude derrière la cathode-filtre est sans importance. Ces électrolyseurs avec cathodes-filtres peuvent être construits de formes diverses. Ce procédé se prête fort bien à un montage en filtre-presse dont les cadres forment les compartiments. La densité de courant adoptée est de 4 ampères par décimètre carré d'électrode, ce qui nécessite une

différence de potentiel effective de 4,3 volts par chaque élément. — On pourrait toutefois augmenter le rendement par cheval-heure, travailler avec 3,5 volts en réduisant la densité du courant à 2,5 ampères par décimètre carré d'électrode, mais les dimensions des électrolyseurs seraient par trop considérables. Les cathodes-filtres qui ne coûtent pas plus cher que les électrodes ordinaires en charbon de cornue aggloméré, ne se désagrègent pas sensiblement et peuvent fournir plusieurs mois de travail ininterrompu. Lorsque l'électrolyte est soigneusement clarifié, elles ne s'obstruent guère et un simple lavage chaque semaine avec de l'eau additionnée d'acide chlorhydrique, les dégorge parfaitement. Le rendement moyen en soude caustique et en chlore rapporté au nombre d'ampères-heure consommés (aussi bien du reste qu'au nombre de chevaux-heure, le voltage étant constant) est de 82 à 85 p. 100. Ce rendement peut être augmenté à volonté.

Le degré de pureté varie avec le rendement, mais en sens inverse. Si la filtration est plus rapide que la décomposition électrolytique, on obtient avec un rendement de 92 p. 100 une soude renfermant de 15 à 20 p. 100 de sel décomposé. Au contraire, si c'est l'électrolyse qui est plus active, on a avec un rendement de 78 à 80 p. 100 une soude contenant de 3 à 5 p. 100 de chlorure de sodium.

La solution sodique obtenue marque 20° Baumé et contient en moyenne 13 p. 100 de soude caustique. Elle ne renferme aucune trace d'hypochlorite. Lorsque la solution doit être concentrée par évaporation, le chlorure de sodium qu'elle renferme peut facilement être éliminé durant cette opération. Il y a même intérêt à en laisser passer avec la soude durant l'électrolyse, de manière à atteindre un rendement élevé. Le procédé Hulin s'applique également à la préparation de la potasse caustique.

Ainsi que celui que nous avons décrit au chapitre *Magnésium, Sodium et Potassium*, en parlant de la préparation du sodium, il est la propriété de la *Société Anonyme des Soudières Électrolytiques*, qui installe au hameau des Clavaux sur la commune de Livet-et-Gavet (Isère), une importante usine, disposant de 5.000 chevaux de force provenant d'une chute dérivée de la Romanche. L'installation sera terminée vers la fin de cette année (1897) et produira journellement, au début, environ 4 tonnes de soude caustique et 8 tonnes de chlorure de chaux.

LE PROCÉDÉ CASTNER

Ce procédé, qui est dû aux savantes recherches de M. Castner, a aussi donné des résultats vraiment pratiques. Après un aperçu sur ce procédé, et quelques détails sur les résultats obtenus par l'*Aluminium Company* qui l'a expérimenté dans ses usines de Oldbury, placées sous l'habile direction de son inventeur, nous passerons en revue les divers brevets Castner relatifs à l'industrie électrolytique des alcalis.

Ce qui caractérise le procédé Castner, c'est l'emploi d'une masse mobile de mercure, masse qui sépare complètement les éléments produits par l'électrolyse et remplace par son mouvement un diaphragme. L'amalgame formé par l'électrolyse est décomposé ensuite électrolytiquement aussi vite qu'il est produit. La cuve électrolytique, divisée en trois compartiments, est disposée de manière à pouvoir recevoir un mouvement continu d'oscillation, qui oblige le mercure de couler tantôt d'un côté, tantôt de l'autre. Les deux compartiments extrêmes renferment la solution de chlorure alcalin et les anodes en charbon, et le compartiment central contient une cathode en fer et la solution caustique.

La solution de chlorure alcalin circule continuellement à

travers les compartiments extrêmes où elle est électrolysée et retourne aux saturateurs où elle se recharge en chlorure alcalin. L'électrolyse des solutions chlorurées alcalines donne,

Fig. 91. — Electrolyseurs Castner.

d'une part du chlore, et de l'autre un métal alcalin qui forme avec le mercure un amalgame. Le chlore qui se dégage est entraîné dans un large conduit collecteur, tandis que l'amal-

game de sodium passe, grâce au mouvement oscillatoire de la cuve, dans le compartiment central où il remplit le rôle d'anode pendant le passage du courant à la cathode. Le sodium est mis en liberté et donne avec l'eau de la soude caustique.

Toutes les heures on fait arriver dans le compartiment central une quantité d'eau déterminée, qui force la solution de s'écouler par un tube de décharge communiquant à un tuyau collecteur, en relation avec toutes les cuves. Ces dernières sont en communication avec quatre tuyaux : le premier pour la solution saturée de sel ; le second pour le retour de la solution électrolysée aux saturateurs ; le troisième pour le dégagement du chlore ; et le quatrième pour la soude caustique. Les cuves sont disposées en série et de manière à pouvoir être mises, à volonté, soit en circuit, soit hors circuit.

Avantages du procédé Castner. — 1° Le rendement électrique est de 90 0 0. — Ce rendement élevé est dû aux dispositions particulières à ce procédé, et au fait que le sodium est extrait du mercure électrolytiquement aussi rapidement qu'il est isolé du chlorure de sodium, de sorte que le mercure en circulation renferme rarement plus de 0,02 pour cent de sodium.

2° Il ne se forme pas d'hypochlorite. La faible perte de rendement n'est pas représentée par le chlore se combinant avec l'alcali, mais par le chlore se combinant avec le sodium.

3° La solution chlorurée est en usage continu.

4° L'usure des anodes en charbon est si insignifiante qu'elle peut être négligée au point de vue industriel.

5° La force électromotrice nécessaire pour chaque cuve n'est que de 4 volts pour un courant de 550 ampères. Cette force électromotrice si peu élevée est due à la non-accumu-

lation du sodium dans le mercure, et principalement au fait que les cathodes et les anodes se trouvent presqu'en contact.

Rendement du procédé. — Les cuves électrolytiques mesurent 1m828 de longueur, 0m914 de largeur, et 0m15 de pro-

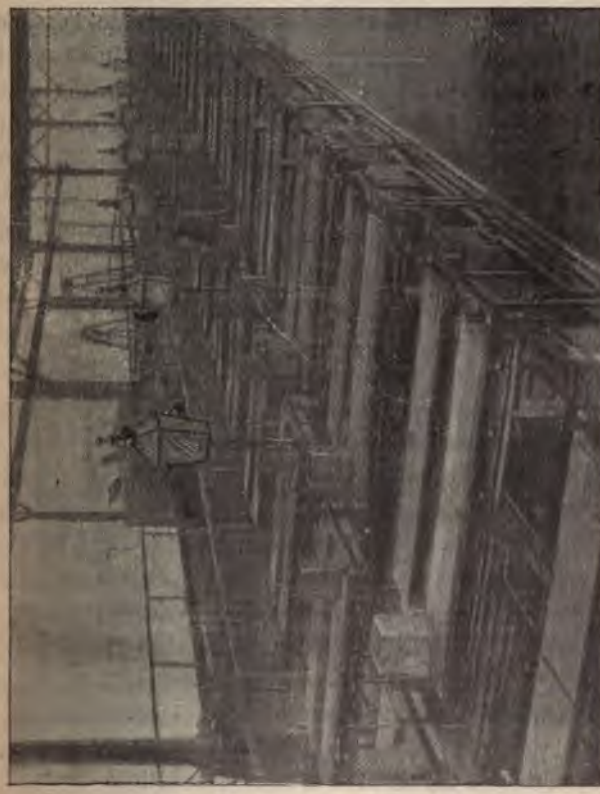


Fig. 92. — Salle d'électrolyse de l'*Aluminium Company Limited*.

fondeur. Elles sont disposées de manière à pouvoir être arrêtées en pleine opération, vidées, enlevées de place, remises en place, et mises en marche en moins de deux heures, et cela par deux ouvriers seulement.

La quantité de sel décomposé par 24 heures et par cuve est de 25 kg. 62. Ce qui donne 17 kg. 46 de soude caustique et 15 kg. 65 de chlore. La dépense en force motrice est de 3 1/2 chevaux par cuve.

Les solutions alcalines produites renferment 20 0/0 de soude caustique. Par évaporation on obtient de la soude caustique titrant 99,5 pour cent. Le chlore produit est à 95 et 97 pour cent. Les autres pour cent sont de l'hydrogène.

Une cuve travaillant avec un rendement de 88 0/0 donne les résultats suivants :

Décomposition par heure.....	1.068 gr. de sel.
Production —	727 — de soude.
— —	652 — de chlore.
Décomposition par jour	25 kg. 62 de sel.
Production —	17 kg. 46 de soude.
— —	15 kg. 65 de chlore.
Chevaux électriques par cuve	3
— employés —	3 1/2
Quantité de sel décomposé par ampère-h.	1,93 gr.
— — watt.....	0,48 —
— — kilowatt.....	480 —
— — par cheval-hre employé.....	305 —
Soude produite par chev.-heure employé.	208 —
Chlore produit — .	186 —
Sel décomposé par cheval et par jour....	7 kg. 32 gr.
Soude produite —	4 kg. 99 —
Chlore produit —	4 kg. 47 —

L'usine de démonstration de l'*Aluminium Company Limited* se compose de 30 cuves qui produisent journellement 524 kilogrammes de soude caustique et 469 kilogrammes de chlore.

LES BREVETS CASTNER

L'intérêt que présente la préparation de la soude caustique, nous engage à décrire les brevets Castner, qui tous sont la propriété exclusive de l'*Aluminium Company*. Ces brevets sont au nombre de trois : l'un embrasse le procédé dans son ensemble, l'autre concerne la cuve mobile, et le troisième se rapporte à la construction des électrodes en charbon.

Le point essentiel du premier brevet (brevet anglais n° 16.046, année 1892) consiste dans l'emploi d'une masse de mercure ou de tout métal ou alliage liquide, qui se meut mécaniquement d'un compartiment à l'autre d'une cuve électrolytique et qui, au moyen de certaines dispositions, permet de séparer entièrement les matières y renfermées, et oblige le courant électrique traversant la cuve électrolytique de l'anode à la cathode, à passer dans et à travers le liquide mobile. Les anodes se trouvent dans un compartiment et les cathodes dans un autre, de sorte que, tandis qu'une certaine quantité de métal alcalin est mise en liberté et absorbée par le mercure dans le compartiment contenant les anodes, une quantité équivalente de sodium est mise en liberté et transformée en soude dans le compartiment renfermant les cathodes. Il y a ainsi diminution de la force contre-électromotrice, ce qui permet d'opérer continuellement l'électrolyse avec un rendement électrique élevé. En mettant de l'eau dans le compartiment des cathodes, on peut obtenir une solution alcaline de la concentration voulue. Le mercure remplace dans la pratique un diaphragme et sans opposer de résistance appréciable au passage du courant. Il maintient séparés les produits de l'électrolyte, et permet de réduire au minimum l'espace entre les électrodes négatives et les électrodes positives, et d'avoir cet espace toujours rempli de solution chlorurée alcaline et de soude caustique.

La cuve carrée A de la figure 93 est divisée par une séparation B en deux chambres A^1 et A^2. La partie inférieure de la cuve est circulaire en D, et le fond est formé par une plaque métallique E, au-dessous de laquelle il y a une chambre F, desservie par deux tuyaux G G^1. Par ces deux tuyaux on fait passer dans la chambre de l'eau ou tout autre liquide destiné au refroidissement de l'appareil. La plaque E reçoit le courant par la borne E^1.

A travers la paroi B passe un arbre H, muni à la partie supérieure d'une poulie de commande K et à l'extrémité inférieure d'une lamelle.

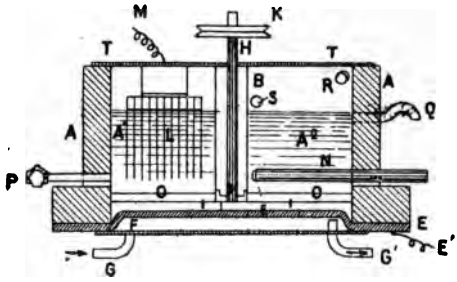


Fig. 93. — Coupe du premier électrolyseur Castner.

Les électrodes négatives sont fixées les unes aux autres et suspendues dans le compartiment A^1, auquel est adapté la borne M.

Les électrodes positives de la chambre A^2 sont réunies au conducteur N^1 qui se bifurque en deux lignes N^2 N^3.

La séparation B est munie à sa base d'une plaque de métal mais cette dernière ne touche pas le fond de la cuve.

Le compartiment A^1 est pourvu d'un tube de drainage et d'un robinet P. — Q est le tube de sortie du liquide de la chambre A^2, et R le tube de dégagement des gaz. Le tube d'arrivée des solutions en A^2 est représenté par S.

Les deux compartiments A^1 et A^2 sont recouverts de plaques T en verre ou en autre matière.

Voici la marche de l'appareil : La cuve est remplie de *mercure* jusqu'à O, qui forme avec la plaque de métal de B.

directement amalgamée par le mercure, une séparation complète des liquides à y ajouter. Ces liquides sont : pour le compartiment A^1, de l'eau, et pour le compartiment A^2 la solution salée. Ensuite, on met en marche l'agitateur I, et on fait passer un courant d'eau dans le compartiment F, au moyen des tubes G et G^1.

Le mercure doit toujours renfermer un peu de sodium, sinon le passage du courant électrique à travers l'appareil électrolytique, mettrait en liberté dans le compartiment A de l'hydrogène et de l'oxygène. Le premier se dégagerait, mais

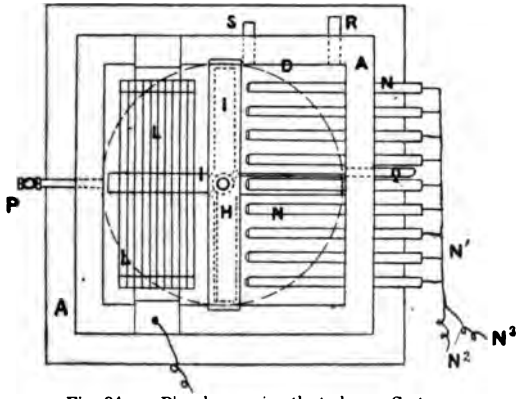


Fig. 94. — Plan du premier électrolyseur Castner.

le second se combinerait avec le mercure. Quand ce dernier contient du sodium, il ne s'oxyde aucunement, car c'est le sodium qui s'oxyde et donne ainsi de la soude caustique.

Pour empêcher l'oxydation du mercure et pour maintenir la décomposition électrolytique régulière, il est donc indispensable que le mercure contienne toujours un peu du métal alcalin. La quantité de ce dernier est réglée par l'agitation du mercure. Si l'on pouvait maintenir à 100 0/0 le rende-

ment électrique du courant traversant les deux compartiments, en commençant avec du mercure contenant une faible quantité de sodium, cette dernière resterait constante. Le chlorure serait décomposé en A^2, et il y aurait dégagement de chlore et formation d'amalgame, tandis qu'en A^1 il y aurait dégagement d'hydrogène et formation de soude caustique. Mais, il est impossible d'obtenir 100 0/0 de rendement en faisant passer le courant à travers A^2, à cause de la décomposition partielle de l'eau ou, ce qui revient au même, de la combinaison du sodium isolé, soit avec le chlore pour donner du chlorure de sodium, soit avec l'eau pour donner de la soude caustique, et aussi, par conséquent, de l'hypochlorite. Cette perte en force s'accroît relativement avec le pourcentage en sodium de l'amalgame, et aussi avec toute augmentation de température durant l'électrolyse. Par une agitation convenable et une action électrique bien réglée, on peut maintenir l'amalgame à une teneur de sodium minima et constante. Toute augmentation de température au passage du courant électrique peut être prévenue par le passage d'un courant d'eau froide dans la chambre F.

Comme le rendement électrique dans le compartiment A^1 est toujours de 100 0 0, on procède de la manière suivante pour maintenir la quantité voulue de sodium dans le mercure : On réunit les deux fils N^1 et E^1 avec les pôles d'une dynamo, et l'on y fait passer le courant, jusqu'à ce qu'on ait obtenu de l'amalgame contenant 0,2 0 0 de sodium. Ensuite, on relie l'anode N et la cathode L aux pôles de la dynamo en employant les fils N^3 et M, et en utilisant, par exemple, un courant de 90 ampères. Quant aux fils N^2 et E^1, ils sont également mis en communication avec les deux pôles d'une autre dynamo qui produit un courant de 100 ampères.

Tandis que 100 ampères passent à travers, N' 90 ampères

seulement passent à travers M, l'amalgame reste à 0,2 0/0 de sodium et on obtient en A^1 90 0/0 du rendement théorique du courant total ou combiné, sous forme de soude caustique, pendant qu'il se produit une quantité équivalente de chlore en A^2. On peut arriver au même résultat sans employer deux sources de courant électrique, il suffit de mettre E^1 et N^1 en contact avec les deux pôles d'une dynamo pendant une heure, puis N^1 et M pendant neuf heures, en utilisant le même courant. Les cuves disposées, en séries, doivent donc avoir leurs connexions arrangées de manière que l'on puisse leur faire subir ce changement à tour de rôle, en laissant ainsi un certain nombre de cuves en marche sans changer la différence totale de potentiel de la dynamo. Il est évident que les cuves groupées en parallèles nécessiteront l'emploi de deux courants pour maintenir constante la quantité de sodium dans le mercure, le rendement déterminant la proportion entre les deux courants. Lorsque les cuves sont groupées en séries, il suffit d'un courant dont la direction à travers la cuve doit être changée à un moment déterminé par le rendement.

Les appareils étant chargés et soumis au courant électrique, ainsi qu'il a été dit plus haut, il y a dégagement de chlore dans le compartiment A^2. Ce gaz se rend par l'ouverture R dans un tuyau collecteur approprié. La solution de chlorure alcalin qui est maintenue saturée par l'addition régulière de sel, peut-être enlevée et, s'il est nécessaire, remplacée par une nouvelle solution exempte d'hypochlorite. Ou bien elle peut être traitée pour la décomposition de l'hypochlorite et servir de nouveau. L'opération peut aussi être continue.

Il y a avantage à ne se servir que de solutions de sel exempt de sulfate de chaux, car si on ne prend pas la précaution d'éliminer cette impureté qui se présente toujours

dans le sel commun, la quantité en augmente graduellement et diminue alors le rendement du courant.

L'oxydation et la dissolution du sodium dans la cuve engendrent une certaine quantité d'énergie électrique. C'est-à-dire que, pratiquement, la force électromotrice nécessaire pour décomposer le chlorure de sodium en ses éléments, moins la force électromotrice produite par oxydation du sodium et son passage à l'état de soude caustique, représente la force contre-électromotrice de la cuve électrolytique.

Le résultat obtenu est équivalent à une simple décomposition électrolytique d'une solution de chlorure de sodium en soude, hydrogène et chlore, avec cet avantage que les produits formés sont maintenus séparés, grâce à l'interposition d'une substance qui n'offre pas de résistance électrique appréciable et qui permet, en outre, de mettre les électrodes presqu'en contact.

Au commencement de l'opération, la solution caustique du compartiment A^1 étant très diluée, la résistance électrique est élevée, mais elle diminue considérablement au fur et à mesure de l'enrichissement de la solution alcaline. Cette dernière, en circulant sans cesse, arrive à un certain degré de richesse auquel on le maintient en y laissant arriver un filet d'eau réglé d'après la production de soude caustique, de sorte que la solution soutirée par le tube P est toujours au même titre.

Ainsi, sans changer le niveau du liquide des compartiments, on obtient un écoulement continu de lessive de soude. Sur les figures 95 et 96 la cuve A a deux séparations BB, qui forment ainsi trois chambres A^1 A^2 A^3 communiquant par le fond formé d'une pièce coulée en fonte munie de canaux D^1. Dans le fond E sont disposés trois cylindres pourvus de pistons mûs par les tiges I^1. Le mercure est aspiré et repoussé alter-

nativement par ces pompes, et circule ainsi, soit du compartiment A^2 au compartiment A^1, de A^1 à A^3 ou de A^3 à A^1 et de A^1 à A^2 et vice versa.

La plaque de fond C est munie d'une borne E^1 et d'une chambre F, dans lequel l'eau entre par G et ressort en G^1.

Les électrodes L suspendues dans le compartiment A^1 sont toutes fixées les unes aux autres et réunies au conducteur M. Quant aux électrodes positives NN des compartiments A^2 et A^3, elles sont en communication avec le conducteur N^1, qui a deux branches N^2 N^3.

Les cloisons BB sont munies au bas d'une garniture métallique qui plonge dans le mercure des deux canaux D^1.

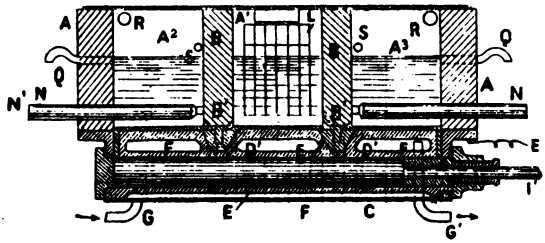


Fig. 95. — Coupe d'un électrolyseur à trois compartiments.

Le tuyau d'évacuation du compartiment A^1 est muni d'un robinet P. Les tubes d'écoulement des compartiments A^2 et A^3 sont représentés par Q et les tubes de dégagement du chlore par R. S indique les tubes d'amenée des solutions chlorurées. Les cuves sont fermées par des couvercles en verre ou en toute autre matière inattaquable.

Ce dernier dispositif présente sur celui décrit précédemment l'avantage d'un double compartiment pour la solution salée. Il nécessite, en outre, une moins grande quantité de mercure. Ce dernier se trouve d'ailleurs maintenu en agitation d'une manière plus parfaite. Le second brevet que nous

décrivons plus loin nous fera connaître un dispositif de cuv encore plus simple et plus économique.

Les compartiments A^1 A^2 et A^3 sont exactement de la mêm grandeur. La couche de mercure a de 3 à 4 millimètres d'épais seur. La quantité en est donc la même dans chaque compar timent, et la capacité de chaque pompe et de chaque cou

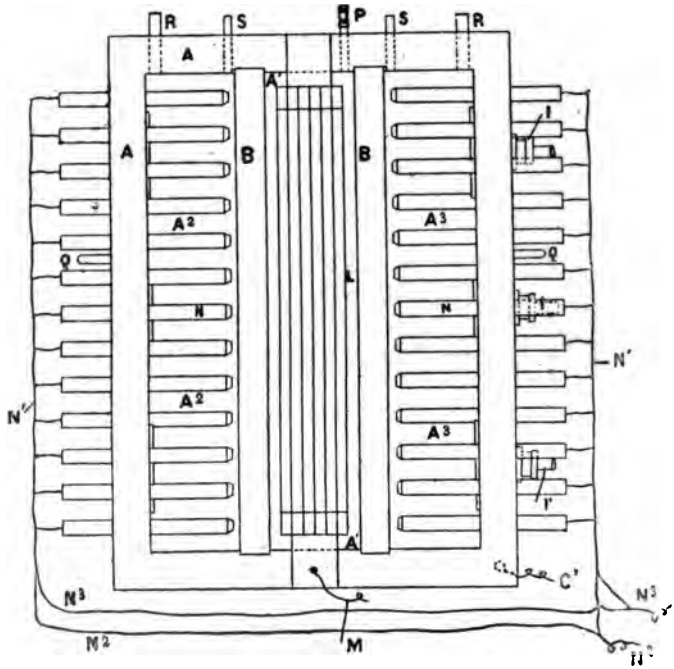


Fig. 96. — Plan d'un électrolyseur à trois compartiments.

de piston est calculée de manière à représenter exactement la capacité en mercure de chaque compartiment. Ainsi, s'il faut, par exemple, 15 kilog. de mercure par cuve électrolytique pour avoir une hauteur de 3 millimètres, ce qui représente 5 kilog. par compartiment, les pompes sont cons-

truites de manière à pouvoir contenir cette quantité de mercure. Pratiquement il en faut 20 kilog. par cuve complète. Le mercure ou l'amalgame changent complètement de position à chaque coup de piston des trois pompes qui manœuvrent très lentement. Mais, comme elles sont continuellement en mouvement pendant l'opération, le mercure passe sans cesse d'un compartiment à anodes dans un compartiment à cathodes, et vice versa.

Les charbons utilisés comme anodes se désagrègent peu à peu. Ils sont donc disposés de manière à pouvoir être avancés ou remplacés.

Dans cette dernière cuve l'opération est conduite comme dans la précédente.

Un autre dispositif de cuve électrolytique dû à M. Castner, fut breveté en 1893 (Brevet anglais 10.584). L'objet de ce brevet consiste à donner au mercure un mouvement continu de va-et-vient par un moyen mécanique très simple.

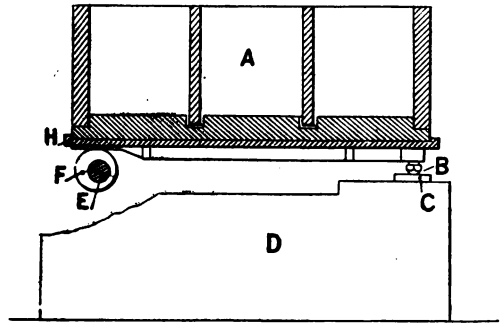


Fig. 97. — Coupe de l'électrolyseur perfectionné.

Le dispositif adopté pour cette cuve électrolytique est tel que, par un mouvement mécanique régulier d'oscillation, le mercure d'un compartiment s'écoule dans l'autre compartiment pour revenir à son point de départ, après avoir été

soumis à l'action électrolytique. Il est évident que ce but peut être atteint de diverses manières. L'expérience a cependant démontré que la disposition, dont nous donnons ci-après une description, doit être adoptée de préférence.

La figure 97 représente une coupe et la figure 98 une vue de cette cuve électrolytique et du dispositif mécanique qui lui communique son mouvement d'oscillation.

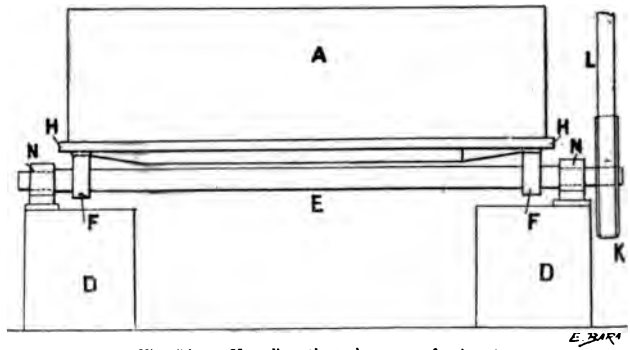


Fig 98. — Vue d'un électrolyseur perfectionné.

A représente une cuve électrolytique à trois compartiments, dont l'extrémité postérieure repose sur des pivots ou des couteaux B. Ces pointes ou couteaux portent sur des plaques de métal C qui sont fixées sur le mur de support D. L'extrémité antérieure est supportée par des excentriques F, fixées à l'arbre E. Ces excentriques frottent contre une plaque en métal H fixée contre le fond de la cuve, ou directement contre le fond même. Cependant, comme les cuves sont ordinairement construites en ardoises ou autre matière de ce genre, il est préférable d'employer une plaque de métal qui offre plus de solidité.

L'arbre E est supporté par les paliers NN et reçoit son mouvement par l'intermédiaire de la poulie K et de la courroie L. La vitesse de rotation de l'arbre et la grandeur des

excentriques varient naturellement avec l'amplitude et la rapidité des oscillations désirées. Comme il a été dit plus haut, une couche de mercure de 3 millimètres est suffisante pour la bonne marche du procédé. On arrivera donc au mouvement voulu du mercure en élevant ou en abaissant l'avant de la cuve de 3 millimètres au-dessus et au-dessous du plan horizontal. Pour cela, il suffira d'une excentrique ayant un déplacement de 6 millimètres. La vitesse de rotation de l'arbre sera réglée de manière à permettre au mercure et à l'amalgame de s'écouler et de revenir au niveau entre chaque oscillation.

Dans son brevet concernant la fabrication des électrodes (Brevet anglais 19.809, année 1893), M. Castner en attribue la rapide désagrégation à l'oxydation et à la dissolution sous l'action combinée de l'oxygène, du chlore et de l'eau, de certaines particules de carbone et d'hydrocarbures qui se trouvent dans la masse et y jouent le rôle de liant. La résistance de ces électrodes à cette désagrégation est d'autant plus grande qu'elles ont été portées à une haute température. Aussi M. Castner recommande-t-il de les soumettre à une chaleur aussi élevée que possible en les maintenant pendant ce temps à l'abri de l'air. Cette manière de procéder est, du reste, connue et toujours employée dans la préparation des électrodes. La revendication du brevet Castner ne repose donc pas sur le fait le porter les électrodes de charbon à une haute température par les moyens de cuisson ordinairement suivis, mais d'employer pour leur préparation un procédé de chauffage électrique. Ce procédé consiste à faire passer dans les électrodes un courant électrique pendant qu'elles sont entourées de charbon de bois en poudre ou de toute autre substance les tenant à l'abri de l'air.

D'après ses expériences, un courant de 350 à 400 ampères, traversant un crayon de charbon de 25 millimètres de section, est suffisant pour le porter au blanc éblouissant dans l'espace de quelques minutes. Le charbon de cornue à gaz traité de cette manière donne lieu à un dégagement de gaz inflammable, diminue de poids de 3 à 7 0/0, se gonfle un peu et devient meilleur conducteur de l'électricité. Cette élévation de température transforme non seulement les particules d'hydrocarbure en carbone fixe, mais consolide aussi entre elles les particules de carbone et convertit cet élément en graphite. Les électrodes ainsi préparées sont d'une structure plus uniforme, sont moins facilement désagrégées et conduisent mieux le courant électrique.

Ce fait signalé par M. Castner concorde avec nos observations personnelles concernant l'augmentation de conductibilité des débris d'électrodes et, par conséquent, des électrodes faites avec des débris d'électrodes, dont il a été question au chapitre sur l'aluminium.

Nous aurons dans la suite, au chapitre : *Transformation du carbone en graphite* l'occasion de décrire d'une manière détaillée, un intéressant procédé de fabrication d'électrodes en charbon graphité dû aux recherches de MM. Girard et Street.

Le procédé Castner sera sous peu en exploitation dans plusieurs pays où l'on installe d'importantes usines à cet effet.

Parmi les autres électrolyseurs à cathode de mercure brevetés ces dernières années, nous ne citerons que celui du Dr Kellner. Les principaux brevets de cet électro-chimiste ont, croyons-nous, été achetés par les propriétaires actuels des brevets Castner.

Une partie du chapitre suivant est consacrée à divers procédés du Dr Kellner.

CHAPITRE XIX

PRÉPARATION ÉLECTROLYTIQUE DU CHLORE DES HYPOCHLORITES ET DES CHLORATES ALCALINS

PRODUCTION DE CHLORE PAR L'ÉLECTROLYSE DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE

Nous ne nous occuperons ici que de l'appareil breveté du Dr Kellner et du procédé Knorre et Puckert.

L'appareil Kellner (fig. 99 et 100) consiste en une cuve Adans laquelle on a placé comme électrodes des plaques de charbon entre lesquelles l'électrolyte circule en zigzag. Chaque électrode est d'un côté anode et de l'autre côté cathode. Par l'emploi de ces électrodes bipolaires, on évite les contacts si gênants, et qui ne sont ici qu'au nombre de deux. Les diaphragmes sont représentés en d, d', d", etc. La marche de cet appareil est la suivante : L'électrolyte (acide chlorhydrique) y arrive par N et se dirige à travers tous les compartiments, puis quitte l'appareil en O, appauvri (5 0/0), pour être de là pompé de nouveau dans des tours de condensation. Le chlore mis en liberté aux anodes, s'échappe par les canaux H dans l'espace F, et de là est conduit par le tuyau M à sa destina-

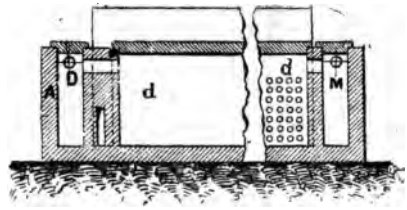


Fig. 99. — Coupe longitudinale de l'électrolyseur Kellner.

tion ultérieure, tandis que l'hydrogène, mis en liberté aux cathodes, s'échappe par le tuyau D et est utilisé à d'autres fins. Les appareils électrolytiques E, E^1 et E^2 sont placés au pied des tours de condensation TT, afin que l'acide chlorhydrique brut, qui s'écoule de ces dernières, puisse les traverser. L'acide y est en très grande partie décomposé en chlore et en hydrogène. Le premier de ces éléments est conduit dans des chambres à chlorure de chaux où il sert à la transformation de la chaux en chlorure, tandis que le liquide appauvri qui s'écoule des cuves d'électrolyse est ramené par la pompe dans les tours de condensation, où il absorbe une nouvelle quantité d'acide chlorhydrique qui sera également décomposé ensuite en chlore et en hydrogène sous l'influence du courant électrique.

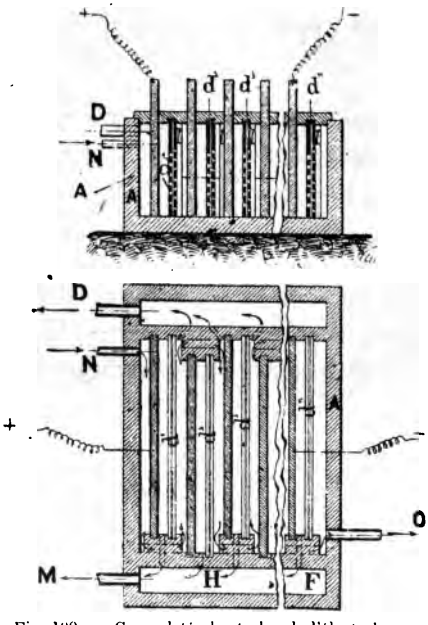


Fig. 100. — Coupe latérale et plan de l'électrolyseur Kellner.

Les avantages de ce procédé sont les suivants :

1° L'acide chlorhydrique n'a pas besoin d'être aussi concentré que pour les autres procédés employés actuellement pour la préparation du chlore ;

2° On supprime l'emploi du manganèse, la manière de pro-

er et les matériaux, tout enfin, ce qui est nécessaire au cédé Weldon ;

» Le chlore arrive aux chambres à chlorure de chaux en un courant continu (non par saccades comme dans les autres procédés utilisés actuellement) sec, froid, et exempt d'acide chlorhydrique. On obtient donc ainsi un produit plus riche et plus consistant. La dépense en force est minime, car l'électrolyse de l'acide chlorhydrique n'exige que 2 volts. Les appareils peuvent être facilement construits en matériaux durables et bon marché.

Ce procédé conviendrait principalement aux fabriques de soude par le procédé Leblanc. Il pourrait aussi être appliqué avec profit dans les localités où l'acide chlorhydrique est bon marché, et cela même dans les petites usines qui utilisent du chlore,

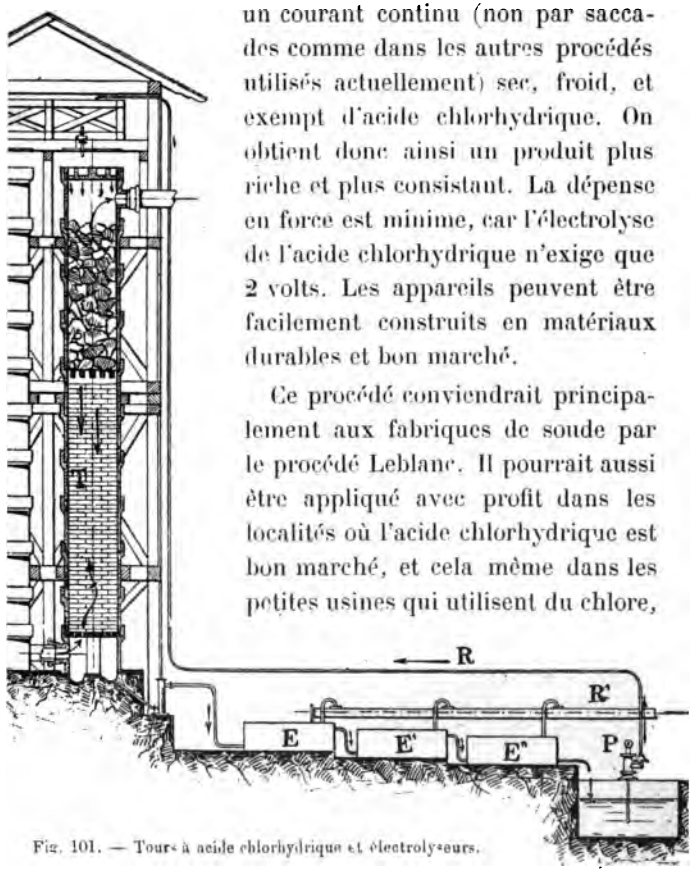


Fig. 101. — Tours à acide chlorhydrique et électrolyseurs.

me les usines pour le blanchiment des fibres textiles, des es à papier, etc.

IM. Knorre et Puckert recommandent pour l'extraction ctrolytique *du chlore* de l'acide chlorhydrique, d'opérer sur

un électrolyte renfermant environ 7 à 8 pour cent d'acide chlorhydrique et 15 à 16 pour cent de chlorure de sodium. D'après les inventeurs, le rendement en chlore qui est ainsi

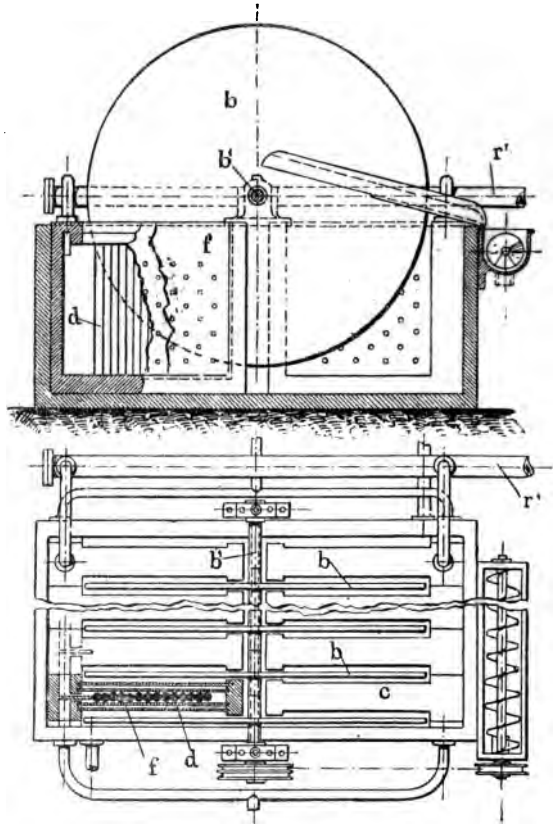


Fig. 102. — Coupe et plan de l'électrolyseur Kellner.

plus élevé, serait dû à la formation d'hypochlorites intermédiaires qui sont ensuite détruits par l'acide chlorhydrique. L'électrolyseur Knorre et Puckert est constitué par une cuve

en forme de fer à cheval, sans diaphragme ; dans une des branches plongent les anodes, dans l'autre les cathodes.

EXTRACTION ÉLECTROLYTIQUE DU CHLORE DES RÉSIDUS DE FABRICATION DE LA SOUDE A L'AMMONIAQUE

On n'était pas encore parvenu, jusqu'à présent, à trouver un procédé permettant d'extraire d'une manière rationnelle le chlore perdu dans le procédé Solvay sous forme de chlorure de calcium ; il appartenait à M. le Dr Kellner de résoudre ce problème au moyen d'un électrolyseur des plus simples.

Cet appareil est représenté par la figure 102. Les anodes *d* sont construites en charbon de cornue et disposées entre des diaphragmes inattaquables au chlore. Les cathodes *b* sont des disques circulaires en fer, fixés sur un même axe, avec lequel elles tournent lentement et par lequel arrive le courant. Entre les cathodes tournantes sont placées des rigoles en forme de **V** dont les arêtes tranchantes frottent contre les disques entraînés par leur mouvement de rotation.

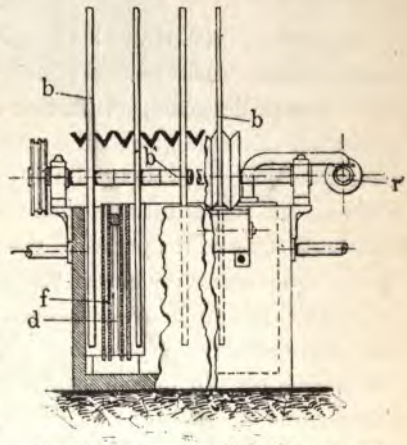


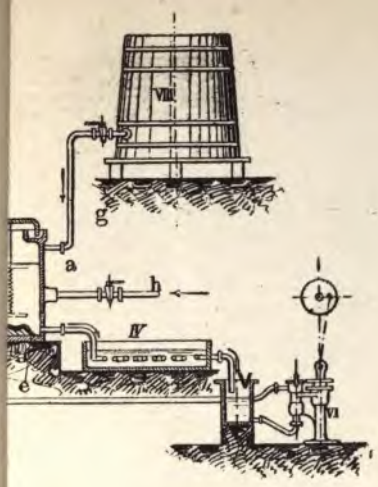
Fig. 103. — Coupe latérale de l'électrolyseur Kellner.

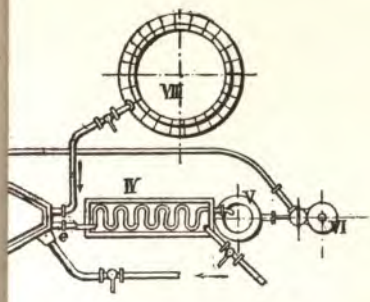
La marche de l'opération est la suivante : Sous l'action du courant le chlorure de calcium $CaCl^2$ est décomposé en chlore qui se porte à l'anode, et en calcium qui se porte sur la cathode, où il est immédiatement transformé en chaux hydratée *qui se dépose aux* cathodes *b*. De là elle est enlevée au

fur et à mesure par les arêtes vives des rigoles dans lesquelles elle tombe, pour s'écouler sous forme de bouillie dans un transporteur à hélice qui l'entraîne dans un canal collecteur commun à plusieurs électrolyseurs. Par ce dispositif on éloigne donc sans cesse la chaux hydratée $Ca(OH)_2$ formée aux cathodes de l'appareil, celles-ci restent toujours propres et il ne se produit donc ainsi aucune augmentation de résistance.

PRODUCTION SIMULTANÉE DE CHLORE, DE SOUDE CAUSTIQUE, D'AMMONIAQUE ET D'ÉLECTRICITÉ PAR DÉCOMPOSITION DU NITRATE DE SOUDE PAR L'AMALGAME DE SODIUM PRÉPARÉ PAR L'ÉLECTROLYSE DU CHLORURE DE SODIUM.

Ce procédé, dû à M. le Dr Kellner, mérite d'être décrit. Il a pour but de transformer en ammoniaque et en soude hydratée le nitrate de soude, en traitant une dissolution chaude de ce sel par de l'amalgame de sodium, produit d'une manière continue par électrolyse d'une solution de chlorure de sodium, en employant une anode de mercure. Le chlore mis en liberté dans cette opération, peut être utilisé d'une manière quelconque, soit directement pour le blanchiment, soit pour la préparation du chlorure de chaux ou d'hypochlorites alcalins. Le mercure ne joue donc dans ce procédé qu'un rôle intermédiaire. En introduisant dans la solution de nitrate l'amalgame de sodium produit par l'électrolyse du chlorure de sodium, le sodium de l'amalgame décompose l'eau en donnant de la soude et de l'hydrogène qui réduit le nitrate en ammoniaque et en soude caustique. Le mercure débarrassé du sodium sert ensuite à absorber une nouvelle quantité de sodium mis en liberté par électrolyse du chlorure de sodium. L'opération est ainsi continue. Elle est aussi très simple. En introduisant une électrode dans la solution de nitrate, on peut


VIII
g
a
b
IV
V
VI


VIII
IV
V
VI

aussi transformer le travail thermique accompli en énergie électrique et s'en servir pour alléger le courant utilisé pour la décomposition du chlorure de sodium.

La marche de cet appareil, représenté par les figures 104 et 105, est la suivante : La solution de chlorure de sodium est amenée par la pompe du réservoir IX par G dans l'électrolyseur I, puis elle arrive par l'ouverture L dans la partie supérieure de l'électrolyseur, et retourne par le tube II dans le réservoir IX. Là, une fois enrichie en sel, elle est reprise par la pompe qui la fait circuler de nouveau dans la cuve électrolytique, et ainsi de suite. Tandis que le chlore dégagé en A est conduit par un tuyau E aux appareils destinés à l'utiliser pour le transformer en chlorure de chaux ou en tout autre produit de ce genre, l'amalgame qui se forme coule en M, et passe de là par le tuyau II dans la cuve à réaction III. Ici a lieu la décomposition de l'amalgame de sodium, et en même temps la réduction de la solution de nitrate de soude qui arrive du bac VIII.

L'ammoniaque formée est conduite par le tuyau *f* dans un condensateur. Le mercure débarrassé du sodium s'écoule à travers le réfrigérant IV dans le bac collecteur V, d'où il est refoulé par la pompe VI dans la cuve électrolytique. Les calories dégagées par la décomposition de l'amalgame de sodium sont transformées par l'emploi d'une seconde électrode *d* en énergie électrique qui s'écoule par les deux conducteurs p^1 n^1.

Le mercure circulant continuellement dans des tuyaux ou sous une couche de liquide, toute perte de ce métal coûteux est évitée. Il est clair que l'on peut obtenir par ce procédé des lessives de soude fortement concentrées et que la consommation en combustible pour leur évaporation est, par

conséquent, minime. Le produit obtenu est, paraît-il, beaucoup plus pur que la soude préparée par les procédés ordinaires.

Les avantages de ce procédé peuvent, d'après l'inventeur, se résumer comme suit : Fabrication de produits plus purs et d'une valeur plus élevée, avec une dépense plus faible de force et de combustible.

FABRICATION DES HYPOCHLORITES. — PRÉPARATION DE CARBONATE DE SOUDE COMME PRODUIT SECONDAIRE

L'hypochlorite de chaux, plus connu sous le nom de chlorure de chaux, se prépare en faisant réagir du chlore gazeux sur de la chaux.

Dans la fabrication de la soude par décomposition électrolytique du chlorure de sodium, on peut tirer avantageusement parti du chlore, soit en le liquéfiant, soit en le transformant en chlorure de chaux. Ce dernier est un produit de grande consommation, car on l'utilise non seulement dans toutes les branches du blanchiment, mais encore dans bien d'autres industries.

Ce composé peut donc être considéré dans la fabrication de la soude électrolytique comme un produit secondaire de grande valeur.

Voici la description d'un dispositif dû à M. le Dr Kellner pour la préparation, au moyen de chlore, d'un liquide décolorant ayant les mêmes propriétés que celui que produit directement M. Hermite en décomposant par le courant électrique une dissolution de chlorure de sodium et de chlorure de magnésium (Voir *Blanchiment électro-chimique*).

Le produit du Dr Kellner, comme celui de M. Hermite, est *destiné* à remplacer les dissolutions de chlorure de chaux *ordinaire*, dont il diffère par son prix moins élevé et par sa

action décolorante plus énergique, sans altérer les fibres

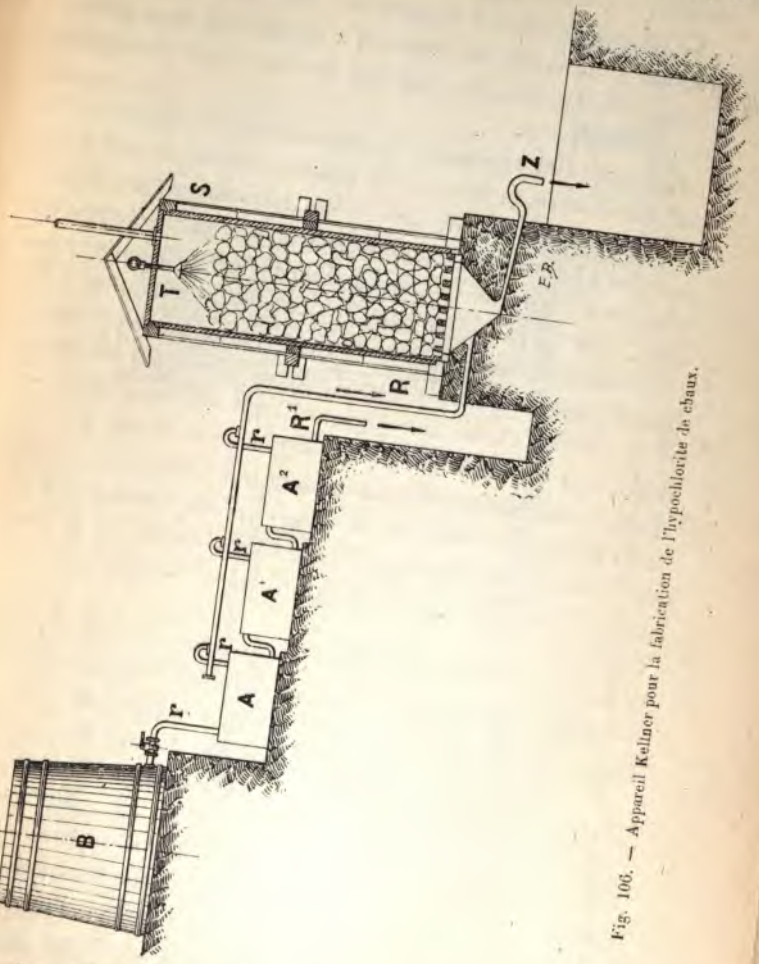


Fig. 106. — Appareil Kellner pour la fabrication de l'hypochlorite de chaux.

blanchir. D'après l'inventeur, l'action du chlore renfermé

dans cette dissolution est à celle du chlore contenu dans le chlorure de chaux comme 2 est à 1.

Le procédé consiste à décomposer par électrolyse une dissolution saturée de sel marin et à diriger sur de la pierre à chaux non calcinée les vapeurs de chlore qui se dégagent des électrolyseurs.

La figure 106 représente la disposition des appareils. La solution saturée de chlorure de sodium s'écoule du bac B par le tuyau r à travers une série d'électrolyseurs A, A^1, A^2, disposés en gradins. La solution électrolysée qui s'échappe par le tuyau R^1 renferme en moyenne de 4 à 7 0/0 de soude caustique, dont on peut tirer parti en soumettant la liqueur à une carbonatation, comme on le verra plus loin. Le chlore mis en liberté dans les électrolyseurs A, A^1, A^2, passe par les tuyaux r', r'', r''', dans le tuyau collecteur R, qui débouche au-dessous d'une tour d'absorption garnie de pierre à chaux qu'arrose d'eau le distributeur T. Le liquide qui s'écoule de la tour dans un bac de réception, se compose d'une dissolution diluée de chlorure de calcium, d'acide hypochloreux et de chlore libre, et est exempt de chaux vive, si nuisible aux fibres végétales.

Lorsqu'on veut transformer en carbonate de soude la soude caustique de la solution qui s'écoule des électrolyseurs, on peut utiliser le dispositif représenté par la figure 107.

La dissolution est conduite par une pompe dans le bassin B placé en haut d'une tour de carbonatation dans laquelle pendent de nombreux fils de fer s, s', s'', etc., sur lesquels coule lentement la dissolution qui s'échappe du bassin B par des ouvertures aménagées à cet effet. La soude caustique est transformée en carbonate de soude sous l'action d'un courant d'acide carbonique refroidi et épuré qui arrive au bas de la tour :

$$2\,NaO\,H + CO^2 = Na^2CO^3 + H^2O.$$

Le carbonate de soude formé cristallise sur les fils de fer en formant des croûtes que l'on détache de ces derniers en

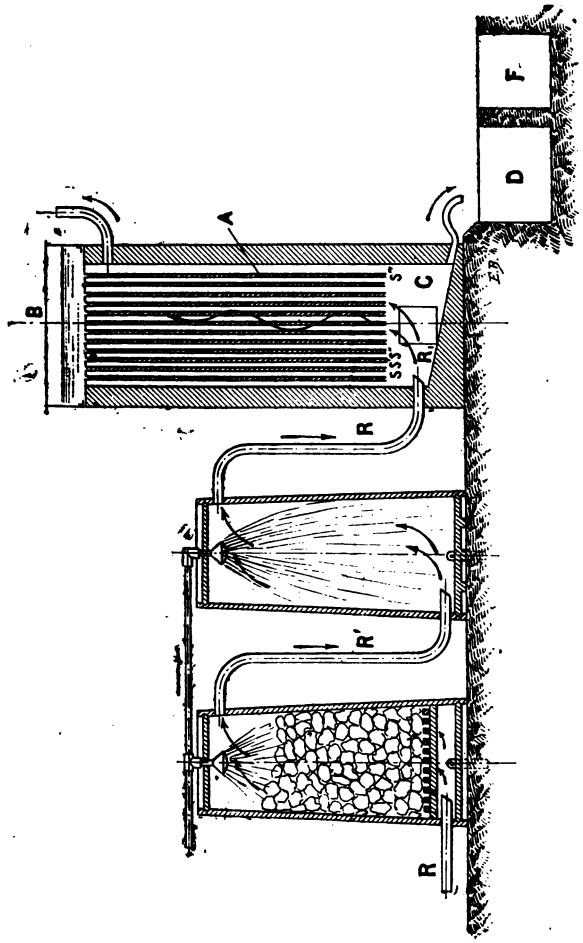


Fig. 107. — Appareil pour la carbonatation de la soude.

les agitant. Le carbonate de soude se rassemble au bas de la tour d'où on l'extrait par la porte C, lorsque la quantité accu-

mulée est assez grande. Quant au liquide qui s'écoule au bas de la tour et qui renferme du chlorure de sodium et du carbonate de soude, on le recueille dans les bacs D et F où on l'enrichit en chlorure de sodium avant de le renvoyer aux électrolyseurs.

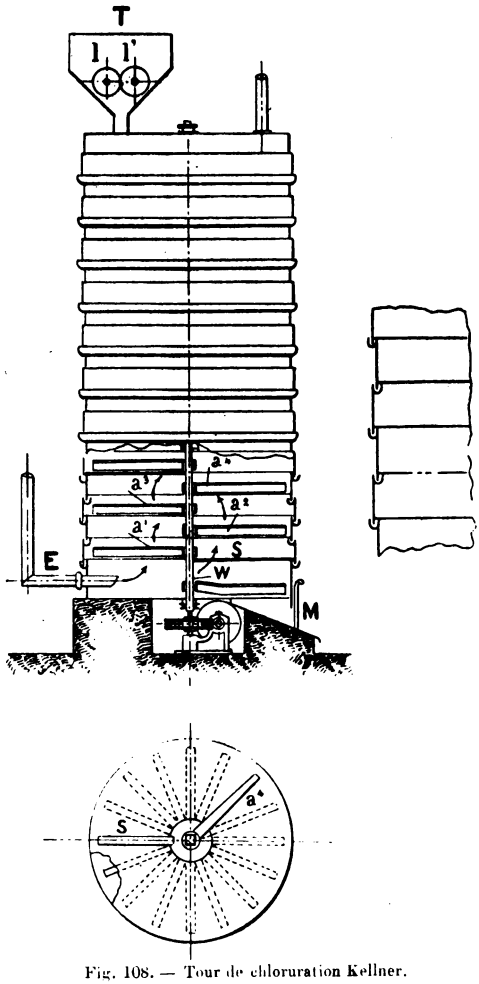


Fig. 108. — Tour de chloruration Kellner.

M. le Dr Kellner prépare aussi du chlorure de chaux ordinaire en dirigeant le chlore qui se dégage des électrolyseurs dans un appareil représenté par la fig. 108.

Cet appareil en forme de tour consiste en une série de compartiments superposés, dans le premier desquels la chaux hydratée arrive par la trémie T, munie de deux rouleaux distributeurs *l* et *l'*. et est entraînée d'un compartiment à l'autre par des bras fixés perpendiculai-

rement sur l'axe vertical W, animé d'un mouvement lent de rotation. Le chlore pénètre au bas de l'appareil par le tuyau E et marche en sens contraire de la chaux hydratée qui arrive au bas de l'appareil à l'état de chlorure de chaux, et sort par la porte M.

PRÉPARATION ÉLECTROLYTIQUE DES CHLORATES DE POTASSE ET DE SOUDE (1)

La préparation des chlorates de potasse et de soude par voie électrolytique, est basée sur les réactions secondaires qui se produisent dans l'électrolyse des chlorures alcalins. Ainsi que nous l'avons vu au chapitre : *Préparation d'alcalis caustiques et de chlore*, sous l'action du courant, les chlorures alcalins donnent à l'anode du chlore et à la cathode un métal qui décompose l'eau, en formant, suivant le cas, ou de la soude ou de la potasse caustique, et en produisant un dégagement d'hydrogène. Des diverses réactions qui peuvent ensuite avoir lieu, la suivante est celle qu'il faut favoriser :

$$6\ KOH + 6\ Cl = KCl\,O^3 + 5\ KCl + 3\ H^2O.$$

Comme cette réaction ne se produit qu'à une certaine température, il est nécessaire de chauffer l'électrolyte, soit à l'aide d'une source de chaleur extérieure, soit à l'aide du courant lui-même. C'est ce dernier moyen qui est généralement employé.

En électrolysant avec un courant de densité convenable une solution de chlorure alcalin renfermant de l'alcali libre et maintenue entre 45 et 80° centigrades, on arrive à réduire au minimum la production d'hypochlorite.

Une des principales difficultés dans la préparation du chlorate par électrolyse provient du dégagement à la cathode de

(1) D'après *L'Industrie électro-chimique* (Juillet 1897).

l'hydrogène mis en liberté par la réaction entre l'eau et le sodium. En effet, cet hydrogène réduit le chlorate de potasse formé lorsqu'il arrive en contact avec lui et en diminue, par conséquent, le rendement. Par l'emploi de diaphragmes on est parvenu à vaincre en partie cette difficulté ; malheureusement, ceux-ci n'augmentent pas seulement la résistance dans l'électrolyseur, mais occasionnent aussi un excédent de dépenses, car il faut les renouveler assez souvent.

Comme électrolyte on utilise une solution saturée de chlorure de potassium, de façon à diminuer la quantité de chlorate redécomposé, car ce dernier cristallise alors au sein de l'électrolyte, et une fois en cet état, il est à l'abri du courant et de l'hydrogène naissant.

Chose curieuse, M. B.-C. Kershaw (voir *The Electrician*, février 1897) constate que, déjà en 1851, dans un brevet pris pour la fabrication du chlore et de la soude, C. Watt recommande la même manière de procéder que celle suivie actuellement. Il conseille de prendre des cuves chauffées à la vapeur et des électrodes horizontales — l'anode étant en bas — et d'employer un électrolyte renfermant de la soude ou de la potasse caustique libre. La non-utilisation de ce brevet a dû avoir pour causes le manque d'énergie électrique et l'absence de débouchés pour le chlorate qui, à cette époque, fut beaucoup moins employé que maintenant.

Les premiers essais industriels de fabrication de chlorate de potasse par l'électrolyse ont été faits par MM. Gall et Montlaur, et datent de 1889. Les résultats obtenus dans leur établissement d'essai à Villers-sur-Hermes (Oise) donnèrent lieu à l'installation de l'usine de Vallorbes (Suisse) qui travaille depuis 1891 avec 3.000 chevaux de force et produit, croyons-nous, environ 800 tonnes de chlorate par an. Une autre usine mise en marche non loin de Saint-Michel-de-Maurienne, en

mars 1894, dispose de 6.000 chevaux de force. Le matériel électrique de ces usines a été fourni par la *Compagnie de l'Industrie électrique* (Paris-Genève-Gènes). La *Superphosphat-Aktiengesellschaft* utilise aussi dans son usine, située à Mansboe, en Suède, le procédé Gall et Montlaur. Elle a commencé à fonctionner en 1894 et possède 4.000 chevaux de force.

Dans le procédé Gall et Montlaur, les cuves sont en ciment et les électrodes qui, au début, étaient séparées par un diaphragme en terre poreuse, sont disposées horizontalement. La cathode, qui est en fer ou en nickel, est au-dessus de l'anode. Cette dernière est formée d'une lame très mince d'un alliage de platine et d'iridium à 90 p. 100, alliage plus avantageux à employer que le platine pur. Ces lames sont consolidées par une bordure formée d'un fil de platine sur lequel est rabattu le bord de la feuille.

L'intensité du courant est de 50 ampères par décimètre carré, et le voltage de 5 volts à chaque paire d'électrodes.

Le chlorate de potasse qui se sépare par cristallisation dans l'électrolyseur doit être soumis à une recristallisation.

Dernièrement, quelques améliorations ont été faites au procédé Gall et Montlaur : l'une concerne l'alimentation en alcali caustique du compartiment de la cathode ; l'autre, l'emploi d'un tissu en amiante pour recouvrir la cathode et pour faciliter le dégagement de l'hydrogène dans l'air.

NOM DU PROCÉDÉ	LIEU de L'INSTALLATION	VOLTS	GRAMMES de chlorate prod.		RENDEMENT pour cent		BASE des CALCULS
			p.amp.h.	p.kw.h.	Courant	Force	
Gall et Montlaur.	Villers.	5.	0.347	69.4	45	22.7	Chiffres de Lunge.
»	Vallorbes.	5.	0.273	54.6	35	17.9	Production annuelle
Expériences d'Oettel	—	3.3	0.396	119.0	52	39.0	—
Chiffres théoriques.	—	2.5	0.762	305.0	100	100	—

Le tableau ci-dessus donne quelques indications sur les rendements obtenus (1).

Ces chiffres montrent qu'il y a place pour des améliorations.

Après des essais faits dans leur usine à Lancey (Isère), MM. Corbin ont établi à Chedde (Haute-Savoie) une grande usine pour la fabrication du chlorate de potasse et autres produits chimiques. Leur procédé ressemble, croyons-nous, à celui de MM. Gall et Montlaur.

L'usine de Chedde dispose de 12.000 HP.

Le procédé H. Blumenberg, mis à l'essai en 1896 par la *Chemical Construction C°* à Niagara Falls, ne diffère guère des précédents. Au début, il était question de conduire séparément le chlore et la potasse provenant de l'électrolyse du chorure alcalin, dans un autre appareil où ils auraient produit du chlorate de potasse. Depuis on est revenu, croyons-nous, au procédé ordinaire, c'est-à-dire formation du chlorate de potasse dans l'électrolyte même. Les cuves électrolytiques sont en fer émaillé, les électrodes sont en charbon de cornue. La *Chemical Construction C°* a passé avec la *Niagara Falls Power C°* une location de 4.000 HP. Elle n'utilise toutefois actuellement que quelques cents chevaux.

Les travaux d'installation ont du reste été interrompus tout l'hiver 1896-1897 par suite, paraît-il, de craintes au sujet du succès du procédé Blumenberg.

Le procédé Hargreaves pour la fabrication du chlorate de soude est exploité depuis 1896 en Angleterre, par la firme Bowmann, Thompson et Cie.

M. F. Hurter, de Liverpool, a fait breveter un électrolyseur destiné à la fabrication des chlorates alcalins, duquel nous devons dire quelques mots.

(1) *The Electrician* (Février 1897).

La cuve électrolytique A, en fonte, est revêtue intérieurement d'une couche poreuse en ciment B. M. Hurter obtient cette couche poreuse par l'application d'une série de fines couches d'un mélange de ciment de Portland, de sable et d'eau. Quand la couche a l'épaisseur voulue, il la laisse sécher, puis il remplit la cuve d'eau qui dissout le sel. Il obtient ainsi contre les parois une enveloppe poreuse inattaquable par l'électrolyte.

Les cuves doivent être rondes ou ovales. Les cuves carrées

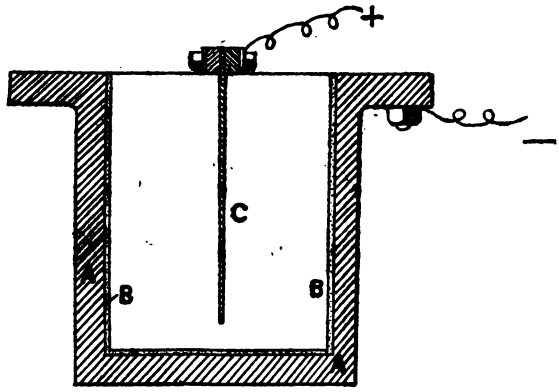


Fig. 109. — Electrolyseur Hurter.

ou rectangulaires conviennent moins, parce que la couche de ciment est beaucoup plus sujette à se détacher d'une surface plane. Chaque cuve est en communication avec le pôle négatif du générateur. L'anode C, qui est formée d'une lame de platine, plonge au centre de la cuve.

M. Hurter superpose ses cuves en les séparant par une rondelle en matière isolante D. L'anode de chaque électrolyseur est directement attachée au fond de la cuve qui se trouve au-dessus. Celle du dernier électrolyseur est fixée au couvercle de celui-ci. L'électrolyte circule d'une cuve à l'autre à travers

les tuyaux E construits en matière non-conductrice et inattaquable à l'électrolyte, ou en métal pareillement inattaquable, et qui sont dans ce cas isolés par des colliers F en matière non-conductrice. D'autres tubes G et H sont destinés, le premier à l'entrée et le second à la sortie de l'électrolyte. Les cuves sont munies, vers la partie supérieure, d'ouvertures I destinées à l'évacuation des gaz.

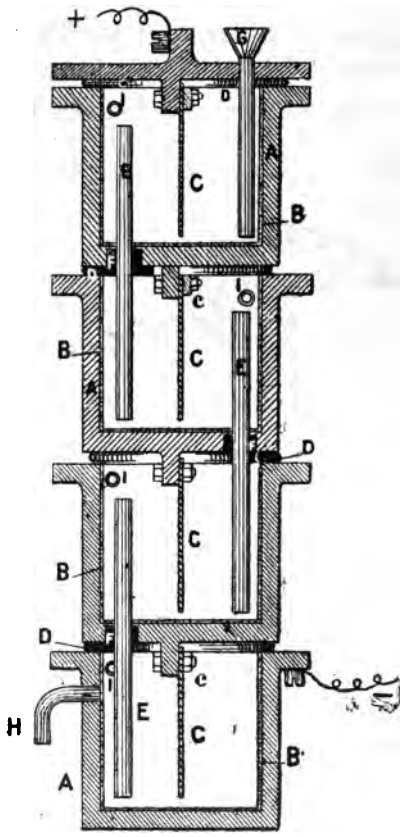


Fig. 110. — Groupe d'électrolyseurs Hurter.

M. Hurter emploie une solution alcaline de chlorure de potassium et opère entre 60 et 80° centigrades, en utilisant pour le chauffage soit le courant lui-même, soit une source de chaleur extérieure.

MM. Franchot et Gibbs, de Buckingham (Canada), ont fait breveter un autre procédé.

Les anodes sont en charbon et les cathodes sont constituées par un grillage en cuivre recouvert d'oxyde de cuivre. Ce dernier, qui est réduit par l'hydrogène naissant, en empêche par conséquent le dégagement, de sorte qu'il ne peut réagir sur l'hypochlorite ou le chlorate formé. Lorsque tout

l'oxyde est réduit, on sort la cathode du bain et on la lave pour la débarrasser des sels de potasse. Après l'avoir séchée, on la chauffe au rouge dans un courant d'air pour la réoxyder. Elle peut alors servir de nouveau.

La proportion entre le chlorure de potassium de l'électrolyte et le cuivre oxydé de l'anode est telle que, lorsque tout le cuivre oxydé de cette dernière a été réduit, la moitié du sel de potassium en dissolution a été transformée en chlorate. L'électrolyte est alors versé dans des bacs de cristallisation. Une fois débarrassée des cristaux de chlorate, la solution est ramenée à sa teneur première par addition de la quantité voulue de chlorure de potassium, puis électrolysée à nouveau.

Les réactions seraient les suivantes : Le chlore agit sur la potasse caustique qu'elle tranforme en hypochlorite, d'après la formule

$$2KHO + 2Cl = KCl + H^2O + KClO$$

puis l'hypochlorite, lorsque la température est plus élevée, est décomposé en chlorate et chlorure, d'après la formule.

$$3KClO = 2KCl + KClO^3$$

MM. Franchot et Gibbs estiment la chaleur dégagée par la combinaison de l'hydrogène avec l'oxygène de la cathode suffisante, pour élever l'électrolyte à la température voulue. Il y aurait donc de ce fait et de la non-utilisation de diaphragmes, et du rapprochement des électrodes une notable économie d'énergie électrique. Reste à savoir si les dépenses occasionnées pour la préparation et le renouvellement des cathodes ne contrebalancent pas ces économies.

Nous ignorons si ce brevet est déjà exploité. L'*Elektron Aktiengesellschaft* à Francfort, et la *Allgemeine Electricitœt Aktiengesellschaft* à Bitterfeld, préparent aussi du chlorate

de potasse par électrolyse. Nous ne possédons aucun renseignement précis sur leurs manières d'opérer.

Toutefois nous avons appris que dans l'usine de cette dernière société, l'électrolyte est rendu alcalin, non par un alcali caustique, mais par addition de 1,5 et même de 2 à 3 pour cent de carbonate alcalin. On additionne, paraît-il aussi, le bain de certaines matières organiques. Au début de l'électrolyse on utilise des électrodes en charbon et avant que l'électrolyte n'ait une forte teneur en chlorate, on le fait passer dans une autre cuve où on continue l'opération en employant des électrodes de platine. Les cuves électrolytiques n'ont pas de diaphragmes et la température du bain varie de 40 à 100° centigrades.

Constatons pour terminer que la fabrication des chlorates a pris en peu d'années une extension considérable. On en estime déjà maintenant la production globale de 2 à 3.000 tonnes par an.

CHAPITRE XX

LE BLANCHIMENT ET LA DÉSINFECTION ÉLECTRO-CHIMIQUES

LE BLANCHIMENT ÉLECTRO-CHIMIQUE

Le chlorure de chaux est le principal produit décolorant employé pour le blanchiment des matières textiles végétales. Il doit cette efficacité à l'oxygène combiné au chlore. Le chlorure de chaux n'est pas un produit parfait, et son emploi présente de nombreux inconvénients. Lorsqu'on en prépare une dissolution, il donne un volumineux dépôt qu'il est difficile d'éliminer, et la solution décolorante obtenue est loin d'être pure, car elle renferme non seulement certains sels étrangers, nuisibles à la décoloration des matières à blanchir, mais aussi de la chaux vive dans des conditions particulièrement destructives pour ces dernières. Les accidents qui se produisent au blanchiment sont, en effet, plutôt attribués à la chaux qu'à l'acide hypochloreux.

Les dangers sont les mêmes avec les hypochlorites de soude ou de potasse, qui renferment à l'état de bases libres des alcalis, sans lesquels on ne peut les obtenir industriellement et dont on ne peut les isoler pratiquement. Cet excès d'alcalis présente, en effet, l'inconvénient de faciliter la transformation de la cellulose en oxycellulose. La chaux surtout se fixe dans la fibre, où elle est déshydratée pendant le séchage après blanchiment et forme ce que l'on appelle de la chaux vive. Au sortir de l'étuve de dessiccation, la chaux vive se transforme en chaux hydratée, en empruntant son eau d'hydratation à la fibre et en portant ainsi atteinte à la constitution intime *de cette dernière*. Outre son action chimique,

la chaux a aussi, à ce qu'il paraît, une action physique : elle augmente de volume en s'hydratant et détermine un changement dans la juxtaposition des mollécules de la fibre.

Divers procédés électrolytiques ont été proposés pour préparer un liquide décolorant exempt de tous ces inconvénients, procédés qui exigent une dépense inférieure à celle nécessitée pour la préparation des hypochlorites de chaux, de soude ou de potasse.

Parmi ces procédés, il suffira de décrire ici celui de M. Hermite. Nous avons déjà décrit précédemment un procédé pour la préparation de solution décolorante dû à M. Kellner. Tous les procédés brevetés jusqu'à présent sont d'ailleurs basés sur la décomposition électrolytique de solutions de chlorures alcalins ou de chlorures alcalino-terreux, et ne diffèrent entre eux que par la disposition des appareils.

PROCÉDÉ HERMITE

Voici d'abord les avantages que présente le procédé Hermite :

1° Il permet à chaque blanchisseur de produire lui-même son décolorant, et cela sans interrompre les travaux de l'usine, c'est-à-dire sans dérangement sensible ;

2° Le produit de blanchiment obtenu est pur ;

3° Il est doué d'un pouvoir décolorant plus grand que l'hypochlorite de chaux ;

4° Il agit plus rapidement, plus régulièrement, et son action est moins nuisible, puisqu'il est exempt de chaux ; et

5° Il est plus économique.

Ce procédé est basé sur les opérations suivantes : Quand on soumet à l'électrolyse dans un électrolyseur convenable une dissolution de chlorure de magnésium ou une dissolution de chlorure de sodium contenant du chlorure de magnésium,

ce dernier sel est décomposé en même temps que l'eau. Nous reviendrons sur cette décomposition en parlant de la désinfection électrique due au même inventeur.

Le chlore provenant du chlorure de magnésium et l'oxygéné venant de l'eau, qui sous l'action du courant électrique se réunissent au pôle positif, forment un composé oxygéné du chlore doué d'un grand pouvoir décolorant. L'hydrogène et le magnésium se rendent au pôle négatif. Ce dernier élément décompose l'eau et forme de l'oxyde de magnésium, tandis que l'hydrogène est mis en liberté. Le composé oxygéné du chlore formé au positif est instable. Lorsqu'on introduit dans le liquide électrolysé des fibres végétales colorées, l'oxygène se combine avec la matière colorante, qu'il oxyde, tandis que le chlore se combine à l'hydrogène pour former de l'acide chlorhydrique. Ce dernier se trouvant en présence de la magnésie dans le liquide, se combine avec elle et redonne du chlorure de magnésium. Il est à remarquer ici qu'il est nécessaire d'avoir toujours un excès de magnésie libre dans la dissolution de chlorure de magnésium, afin de maintenir cette dernière dissolution constamment neutre. Le liquide obtenu de cette façon a un pouvoir décolorant plus énergique et plus rapide que celui du chlorure de chaux ordinaire. On peut s'en rendre compte par l'expérience suivante :

Prenons deux volumes égaux d'une dissolution de chlorure de magnésium fraîchement électrolysée et d'une dissolution d'hypochlorite de chaux, les deux titrées par l'acide arsénieux et ramenées au même titre, et mettons dans chaque solution le même poids de fibres végétales à blanchir. Nous constaterons que la décoloration est beaucoup plus rapide dans la solution électrolysée que dans la solution d'hypochlorite de chaux. Lorsque les deux échantillons sont arrivés au même

degré de blancheur, la solution électrolysée n'a perdu en oxygène qu'environ la moitié de ce qu'a perdu le chlorure de chaux. De nombreux essais ont, en outre, démontré que les fibres subissent moins de perte de poids, et sont moins détériorées par l'emploi de la solution électrolysée que par le procédé ordinaire.

M. Hermite a aussi fait breveter l'emploi d'un mélange de chlorure de magnésium et de chlorure de sodium. Ce dernier sert uniquement de conducteur et n'est nullement décomposé. Cette influence du chlorure de sodium permet de diminuer de beaucoup la dépense d'énergie électrique requise pour décomposer le chlorure de magnésium en ses éléments. Ce mélange de chlorure de sodium et de magnésium présente encore un autre avantage : Dans certaines localités on trouve le premier, le sel marin, à très bas prix, tandis que le second coûte plus cher à cause des frais de transport. En ce cas, on fait toujours un mélange des deux sels : l'un fait le travail chimique et l'autre sert de conducteur au courant.

Voyons maintenant les appareils utilisés pour l'application de ce procédé :

Les appareils employés. — Le type d'électrolyseur le plus employé est représenté par la figure 111. Cet appareil consiste en une cuve en fonte galvanisée, ayant à la partie inférieure un tube perforé d'une quantité de trous, et muni d'un robinet en zinc. C'est par ce tube que la dissolution pénètre dans l'électrolyseur. Le haut de la cuve porte un rebord formant canal ; le liquide déborde dans ce dernier et s'en va de là par un tuyau jusqu'aux appareils où il doit être utilisé pour être ramené ensuite à la cuve électrolytique. On obtient ainsi une circulation continue.

Les électrodes négatives sont formées par un certain

nombre de disques en zinc montés sur deux arbres animés d'un lent mouvement de rotation.

Entre chaque paire de disques en zinc sont placées les

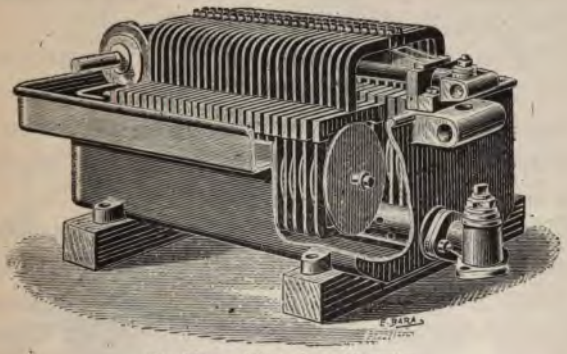


Fig. 111. — Electrolyseur Hermite.

électrodes positives (voir figure 112) dont la surface active est constituée par une toile de platine maintenue par un cadre en ébonite qui lui donne la solidité nécessaire.

La partie supérieure des toiles de platine est soudée à une pièce de plomb et parfaitement isolée.

Chaque cadre ou électrode positive communique par la pièce de plomb à une barre de cuivre qui traverse l'électrolyseur. Le contact est fait au moyen d'un écrou de serrage, et chaque électrode peut être enlevée et remplacée par une nouvelle pendant la marche, sans gêner le bon fonctionnement de l'appareil.

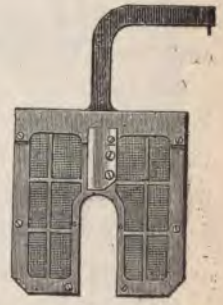


Fig. 112. — Electrode positive.

Cette barre de cuivre sur laquelle sont fixées les électrodes positives est directement en communication avec le pôle positif de la dynamo.

Le courant est ainsi distribué dans toutes les électrodes positives, d'où il passe, en traversant le liquide qu'il décompose, aux disques de zinc formant électrodes négatives et communiquant par la cuve en fonte avec le pôle négatif du générateur électrique.

Dans le but de maintenir les électrodes négatives tout à fait propres, les couteaux flexibles en ébonite sont fixés sur les plaques positives et pressent contre les disques en zinc, et comme ces disques tournent lentement, tout dépôt s'en trouve détaché.

A la partie inférieure de la cuve se trouve une porte destinée au nettoyage ; un robinet permet de vider l'appareil quand c'est nécessaire.

Lorsqu'on emploie plusieurs électrolyseurs, on les monte en tension, c'est-à-dire qu'on fait communiquer le pôle positif du premier avec le pôle négatif du second, et ainsi de suite.

On fait généralement passer dans les électrolyseurs un courant électrique de 1.000 à 1.200 ampères, avec une force électromotrice de 6 volts. Dans le circuit on dispose naturellement des appareils de mesure qui permettent de se rendre compte de la bonne marche de l'électrolyse et de la force absorbée.

Ces électrolyseurs ne demandent aucun entretien spécial. Tous les mois environ on ouvre la porte du fond et on lave l'intérieur de la cuve avec de l'eau à l'aide d'un tuyau en caoutchouc, sans rien démonter.

L'usure des électrodes est, pour ainsi dire, nulle.

PRÉPARATION DE LA MAGNÉSIE

Nous avons dit précédemment que pour maintenir la solution neutre, il fallait y ajouter un excès de magnésie. Ce *produit* peut se préparer de deux manières :

1° Dans une cuve à moitié pleine d'une dissolution con-

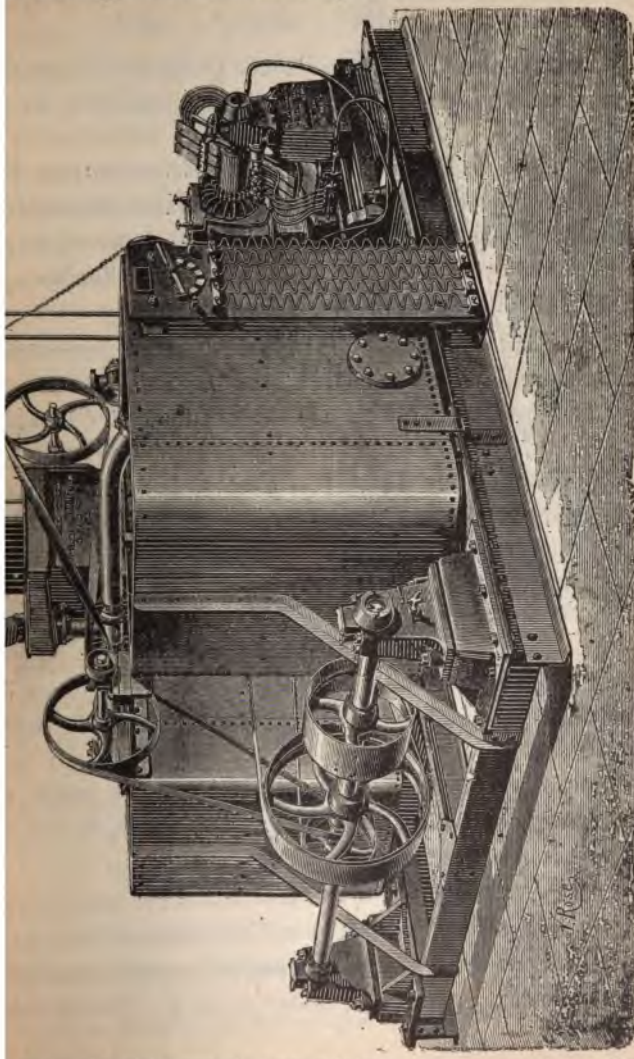


Fig. 113. — Electrolyseur Hermite.

ntrée de chlorure de magnésium, on verse une quantité

suffisante de lait de chaux. D'après la formule :

$$MgCl^2 + Ca(OH)^2 = Mg(OH)^2 + CaCl^2$$

La chaux déplace la magnésie qui se précipite à l'état gélatineux, tandis que le chlorure de calcium formé reste en dissolution.

Après dépôt de la magnésie, on soutire au moyen d'un siphon le liquide surnageant qui est bon à jeter, puis on lave deux ou trois fois la magnésie en la laissant déposer chaque fois et en enlevant les eaux de lavage par siphonage. La magnésie ainsi lavée est prête à être employée.

Quant au lait de chaux, on le prépare dans une cuve munie d'un tambour laveur à toile très fine, qui enlève le lait de chaux en laissant dans la cuve le sable et toutes les impuretés.

2° On précipite une dissolution concentrée de chlorure de magnésium, au moyen d'une dissolution de soude caustique, jusqu'à précipitation complète.

La formule de cette réaction est la suivante :

$$MgCl^2 + 2NaOH = Mg(OH)^2 + 2NaCl$$

Il est nécessaire de laisser un léger excès de chlorure de magnésium de manière à ne pas avoir un excès de soude caustique.

Cette seconde méthode est la meilleure. Il est inutile de laver la magnésie, qui ne renferme que du chlorure de sodium dont la présence ne gêne nullement.

Dans les établissements situés non loin de la mer on prépare très avantageusement la magnésie en précipitant l'eau de mer, soit par de la chaux, soit par de la soude caustique. Il faut en ce cas, à cause des sulfates, laver soigneusement *la magnésie*.

BLANCHIMENT DU COTON, DU LIN, DU CHANVRE, DU JUTE OU PHORMIUM ET DE LA RAMIE (1)

Nous dirons quelques mots seulement sur le blanchiment de ces matières.

Blanchiment du coton. — Le coton se présente au blanchiment sous quatre aspects différents exigeant chacun un traitement particulier :

1° En rubans et nappes de carde, c'est-à-dire avant les opérations de la filature ;

2° En canettes ou en bobines, donc après les opérations de filature et avant celles du dévidage ;

3° En écheveaux ou pantes ;

4° En tissu.

Examinons le blanchiment en ces quatre états.

Blanchiment du coton en rubans et nappes de carde. — L'air contenu dans le coton sous cette forme oppose une résistance presque invincible à la pénétration de la masse par la solution électrolytique ; or, le blanchiment ne peut être parfait que s'il y a pénétration complète et absolue de cette dernière, dans les divers points des rubans et des nappes. On arrive au but désiré par l'emploi du vide, en disposant le coton à blanchir dans un récipient dans lequel on fait le vide le plus complet possible. La pénétration qui est bonne à 65 centimètres de mercure, devient excellente à 75 centimètres. Ayant obtenu un vide suffisant, on met le récipient en communication avec le réservoir qui renferme la solution électrolytique. Cette dernière, sous la pression atmosphérique, pénètre ainsi complètement les rubans et nappes, de sorte que la décoloration est complète sur tous les points à blanchir.

(1) A. Dubosc : *Le blanchiment et le blanchissage par électrolyse.*

La durée de l'immersion du coton varie suivant sa coloration et le degré de blancheur auquel on veut arriver, et selon la teneur en chlore et, par suite, en oxygène du liquide employé. On peut après pénétration du coton le retirer du récipient et laisser le blanchiment se terminer soit à l'air libre, soit dans un bac rempli de la solution.

Le blanchiment terminé, le coton est soigneusement lavé dans de l'eau additionnée de 1 0/0 d'acide sulfureux, puis rincé avec soin et séché, soit à l'air, soit dans une étuve à 45 degrés.

Blanchiment du coton en bobines ou en canettes. — Le coton en canettes ou en bobines offre au liquide à blanchir une forte résistance, due à la superposition des fils, aussi est-on obligé de recourir à l'emploi du vide, comme pour le coton en rubans. En ce cas, la solution doit être plus concentrée, car elle n'a pas seulement à détruire les matières colorantes du coton, mais aussi celles apportées dans les opérations de la filature. On parvient au résultat voulu avec des solutions électrolytiques ne renfermant que 2 grammes de chlore par litre, tandis qu'avec le chlorure de chaux il faut employer des solutions contenant 15 grammes de chlore par litre. On fait subir au coton en bobines ou en canettes une série de traitements avec la solution électrolytique, car lorsque cette dernière arrive jusqu'au centre de la canette, elle se trouve beaucoup moins énergique que lors de son entrée dans la masse à blanchir. C'est-à-dire qu'après un premier traitement, on remplace le liquide décolorant par une nouvelle solution; les couches extérieures déjà blanchies par la première, laissent pénétrer avec son énergie totale jusqu'aux couches incomplètement blanchies de l'intérieur. Il est donc facile de se rendre compte qu'après une série de traitements *qui varient* suivant la teinte du coton, le diamètre des canet-

tes et le degré de décoloration à obtenir, on arrive à un blanchiment parfait et homogène de toute la masse. Pour la réutilisation des liqueurs épuisées, on les extraira soit par turbinage, soit en appliquant dans l'appareil à pénétration même un dispositif semblable aux sucettes de sucrerie. Le coton ainsi blanchi est déchloré à l'acide sulfureux, puis rincé à l'eau.

Blanchiment des filés en écheveaux. — Les filés après avoir subi un débouillissage soit à l'eau, soit aux alcalis, ou aux carbonates alcalins, sont rincés et plongés dans la solution électrolytique. On opère le blanchiment soit sur bâtons — le coton étant tourné mécaniquement ou à la main, — soit dans un bac à circulation. En ce cas, le liquide peut être retourné à l'appareil électrolytique. Cette dernière manière paraît la plus rationnelle et donne les meilleurs résultats, car elle permet, l'appareil électrolytique se trouvant dans le circuit, d'opérer le blanchiment avec un liquide de teneur constante en principe décolorant. Lorsqu'on veut opérer le blanchiment dans un appareil à vide, on peut supprimer le débouillissage.

Blanchiment du coton en tissus. — Le mode d'emploi de la solution électrolytique est le même que celui adopté pour les dissolutions de chlorure de chaux. Le blanchiment avec la solution électrolytique est plus rapide, plus complet et cinquante pour cent meilleur marché qu'avec le chlorure de chaux.

Blanchiment du lin et du chanvre. — Avant de nous occuper du blanchiment proprement dit, nous devons dire quelques mots d'un procédé de *rouissage électro-chimique* qu'on a proposé pour remplacer le rouissage par l'ancienne méthode qui est non seulement longue et difficile à conduire, mais aussi *et surtout* malsaine. Ce rouissage, nos lecteurs le

savent, consiste à laisser pendant un certain temps le lin et le chanvre soumis à une fermentation putride dans de l'eau non renouvelée. Il s'y développe des amylobactères qui détruisent le ciment qui lie les unes aux autres les fibres des faisceaux fibreux. Ce ciment est de composition assez complexe. Il a pour base un composé pectique, et renferme aussi passablement de cutose et de vasculose.

Ceci dit, voyons maintenant en quoi consiste le procédé de rouissage par une solution électrolytique. Les matières textiles sont passées dans un bain faiblement acide, de manière à en dissoudre les parties minérales, puis elles sont traitées, soit à froid, soit à chaud, avec le liquide électrolytique. Ce dernier cède facilement son oxygène qui oxyde la cutose et la vasculose, et blanchit déjà plus ou moins la cellulose. Ensuite, on fait rouir les matières à une ébullition prolongée, avec un alcali ou un carbonate alcalin, soit à l'air libre, soit sous pression. Par cette suite d'opérations on obtient des fibres d'une grande pureté, qu'il suffit de passer en solution électrolytique pour leur donner un degré de blancheur et un aspect soyeux auxquels il est impossible d'arriver avec des fibres rouies par fermentation. Le blanchiment proprement dit ne se fait que rarement avant la filature ; nous nous occuperons donc que de l'étude de la marche à suivre pour les fils et les tissus.

Blanchiment en fils. — Les fils de lin et de chanvre bien rouis par le procédé électrochimique, et débouillis au carbonate de soude, sont soumis au blanchiment avec la solution électrolytique qui s'emploie tout à fait comme celle au chlorure de chaux. Lorsque les fils ont été rouis par fermentation, ils renferment une forte quantité de débris de ciment végétal, soit de la cutose, soit de la vasculose, soit de la pectose; il *faut alors* les faire passer alternativement par un bain de

blanchiment qui oxyde les débris de ciment végétal attachés aux fibres, et par une dissolution de carbonates alcalins qui dissout la pectose, ainsi que la vasculose et la cutose résinifiées par oxydation. Nous ne reviendrons pas sur les inconvénients du chlorure de chaux ; toutefois nous devons dire que la *freinte* ou perte de poids subie par les fibres dans ces diverses opérations est moins forte avec l'acide hypochloreux obtenu par électrolyse qu'avec l'hypochlorite de chaux dont l'excès de base nuit à la qualité de la fibre sur laquelle il a une action destructive.

Blanchiment des tissus de lin et de chanvre. — Rien de particulier à signaler ici, car la solution électrolytique s'y emploie comme le chlorure de chaux. Inutile aussi de revenir sur l'économie à réaliser. Lorsqu'on veut se reservir des liqueurs utilisées, il est bon de soumettre après blanchiment les pièces à l'essorage ou au turbinage.

Blanchiment du jute ou phormium et de la ramie. — Il y a peu à dire sur le blanchiment de ces deux produits, car la solution électrolytique y est employée de la même manière que les dissolutions d'hypochlorite de chaux ou de soude. L'adoption de la première nous paraît plus recommandable pour le jute qui, après rouissage, renferme encore une très forte quantité de vasculose, de cutose et de pectose, car lorsqu'on se sert de l'hypochlorite de chaux, un seul passage de bain oxydant en bain alcalin ne peut suffire à la destruction complète des débris de ciment végétal. Il faut donc soumettre les fibres à des passages successifs en bain oxydant, de sorte que quand le blanchiment est terminé, la cellulose de la fibre est totalement transformée en oxycellulose, c'est-à-dire que la fibre est brûlée. Le blanchiment électrolytique est donc en ce cas encore à recommander, puisque le liquide décolorant

préparé sous l'action du courant ne transforme pas la cellulose en oxycellulose.

BLANCHIMENT DES PATES A PAPIER. — PROCÉDÉ HERMITE. — PROCÉDÉ KELLNER

Ces procédés sont tous deux basés sur la décomposition électrolytique des chlorures alcalins et alcalino-terreux avec formation d'acide hypochloreux. M. Hermite emploie comme électrolyte un mélange de chlorure et sodium et de chlorure de magnésium, tandis que le Dr Kellner ne se sert que du chlorure de sodium. L'invention du Dr Kellner s'applique aussi au blanchiment des fibres végétales : coton, lin, chanvre, etc. L'emploi de la solution électrolytique Kellner nous paraît toutefois moins favorable pour les tissus végétaux, à cause de la soude caustique qu'elle renferme et qui agit plus activement sur les fibres que ne peut le faire la magnésie de la solution électrolytique de M. Hermite. Dans les débuts de son procédé, ce dernier inventeur utilisait également une dissolution de chlorure de sodium, mais il la remplaça dans la suite par une dissolution de chlorure de magnésium ou un mélange des deux, le chlorure de magnésium étant seul décomposé.

Application du procédé Hermite. — L'électrolyte se compose d'une dissolution contenant 5 0/0 de chlorure de sodium et 0,5 0/0 de chlorure de magnésium. La figure 114 montre le principe de l'application du procédé. L'électrolyte préparé dans la cuve A s'écoule de celle-ci dans un ou plusieurs électrolyseurs B décrits précédemment; de là il se rend dans une ou plusieurs piles blanchisseuses où il agit sur la pâte avec laquelle il arrive en contact. (Cette pâte a préalablement passé sur un presse-pâte qui ne doit pas y laisser plus d'eau que *celui* sur lequel elle passe après blanchiment, comme on verra

loin.) Un tambour laveur D enlève de dessus la pâte, e dans la pile blanchisseuse C, la solution électrolytique lirige dans un bac de réception E, d'où la pompe J la ıte au réservoir A. Lorsque la pâte des piles blanchis-

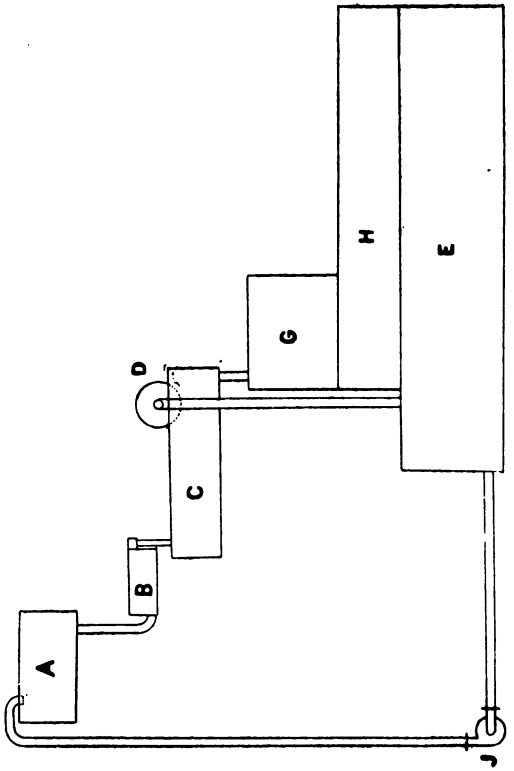


Fig. 114. — Marche du procédé Hermite.

ːs a atteint un certain degré de blancheur, on la fait desre avec le liquide des piles dans un bac G ; où elle achève ː blanchir. De là, la pâte se rend sur un presse-pâte H. olution électrolytique qui s'écoule du presse-pâte va dans

le bac E qui reçoit déjà, comme il a été dit, la solution électrolytique enlevée sur la pâte dans les piles blanchisseuses par les tambours laveurs. De la cuve E, ce liquide est également remonté dans le réservoir A par la pompe centrifuge J. Quand on opère sur des pâtes difficiles à blanchir, on peut faire circuler pendant quelque temps la solution électrolytique entre les cuves A et E en la faisant passer directement par l'électrolyseur B pour en augmenter le titre blanchissant avant de la faire agir sur la matière à blanchir. On obtient ainsi une circulation continuelle de la solution électrolytique, ce qui maintient son titre décolorant sensiblement constant.

En admettant que la pâte à blanchir qui, avant blanchiment a passé sur une presse-pâte, contienne environ 60 0 0 d'eau, la perte pour 100 kilogrammes de pâte sèche sera de 150 kilogrammes de dissolution qui restent dans la matière, de laquelle on ne peut l'extraire économiquement. Comme la dissolution électrolytique renferme 5 0 0 de chlorure de sodium et 0,5 0 0 de chlorure de magnésium, la perte en sels pour 100 kilogrammes de pâte sèche sera donc de 7 kilog. 50 pour le chlorure de sodium, et de 0 kilog. 75 pour le chlorure de magnésium. Il est vrai que ces chiffres représentent un maximum et qu'on peut arriver avec une bonne presse-pâte à obtenir de la pâte humide contenant 45 et même 50 0 0 de pâte sèche. On peut aussi, au lieu de presse-pâte, se servir de caisses d'égouttage et récupérer alors les sels par déplacement ; mais l'emploi de presse-pâte est plus commode et plus sûr.

La figure 115 représente une installation du procédé Hermite dans une papeterie. A représente la cuve de distribution de l'électrolyte aux électrolyseurs B, reliés à la machine dynamo C. Un conduit en bois D amène la liqueur électrolysée soit dans la pile blanchisseuse E, soit dans le bac G. Le

liquide surnageant la pâte dans la pile blanchisseuse E est dirigée par le tambour laveur F dans la cuve G. Le liquide qui se rassemble dans cette dernière est remonté au bac dis-

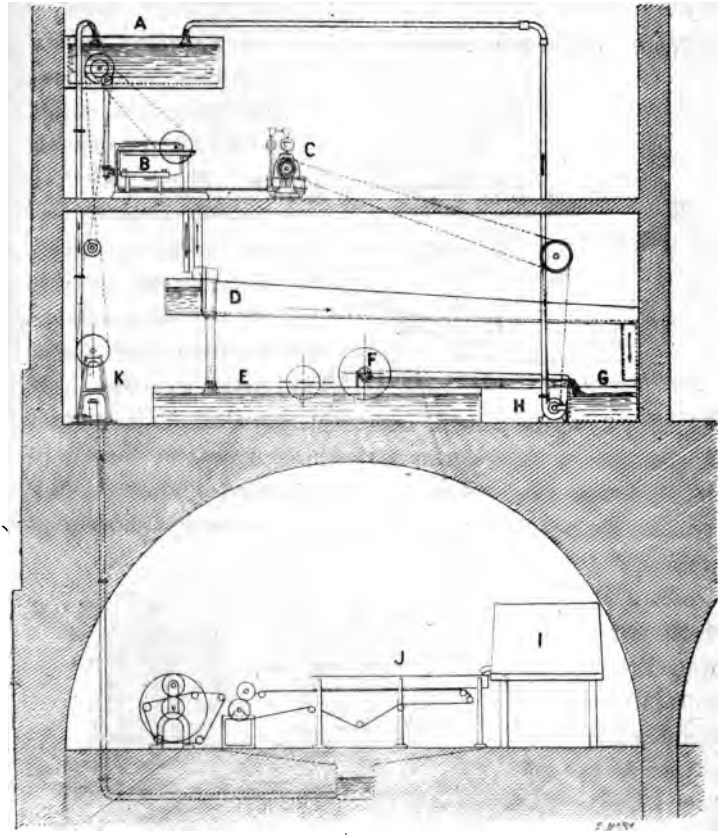


Fig. 115. — Le procédé Hermite dans une papeterie.

tributeur A par la pompe centrifuge H. La pâte blanchie passe de la cuve du presse-pâte I sur le presse-pâte J, et le liquide qui s'écoule de ce dernier est remonté par la pompe centrifuge K dans le bac distributeur A.

Les frais de blanchiment varient beaucoup suivant les localités, le prix de la force motrice, etc.; mais on peut les considérer comme inférieurs de 45 à 50 0/0 à ceux des procédés au chlore gazeux ou au chlorure de chaux.

Applications du procédé Kellner. — M. le Dr Kellner a fait breveter un appareil électrolytique fort simple qu'il a dénommé « Bleichblock », ce qui littéralement traduit veut dire « bloc à blanchiment ». Cet électrolyseur se compose d'une série d'électrodes bipolaires A A' A², etc., de forme généralement rectangulaire, et maintenues à distance les unes des autres par des pièces en ébonite B' B² B³, de manière à constituer un tout indivisible, c'est-à-dire un assemblage solide qu'on peut placer ou sortir entièrement d'un bain. Les électrodes sont constituées par des plaques d'ébonite garnies de nombreuses pointes en platine, dispositif qui permet l'emploi d'un courant de grande intensité avec le poids minimum de platine. Les pointes de la première et la dernière électrode sont seules reliées aux conducteurs. Cet appareil nous paraît surtout destiné aux fabriques de pâte à papier de second ordre. Il se place dans une cuve blanchisseuse dans laquelle on fait

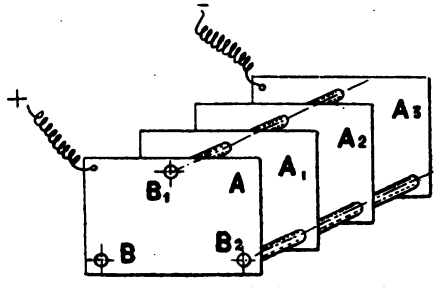


Fig. 116. — Groupe d'électrodes bipolaires Kellner.

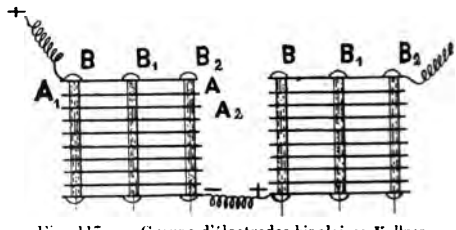


Fig. 117. — Groupe d'électrodes bipolaires Kellner.

circuler la pâte à papier tenue en suspension dans de l'eau salée. Sous l'action du courant électrique, le chlorure de sodium se décompose en ses éléments constitutifs qui, à l'état naissant, agissent énergiquement sur la pâte à papier qui circule entre les électrodes en formant un diaphragme mobile.

Ainsi que le montre la figure 119, le Dr Kellner utilise ce même dispositif d'électrodes bipolaires pour le blanchiment des tissus. L'étoffe à blanchir circule sur une série de cylindres placés les uns au fond de la cuve électrolytique, les autres au-dessus, de sorte qu'elle passe entre les électrodes A A^1 A^2, etc., où elle est soumise à l'action de l'acide hypochloreux à l'état naissant.

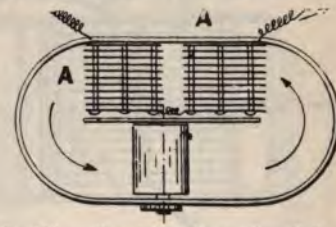


Fig. 118. — Cuve à blanchir, système Kellner.

Dans les usines de pâte à papier importantes, on prépare dans un ou dans plusieurs électrolyseurs une solution électrolytique décolorante que l'on ne fait arriver en contact avec

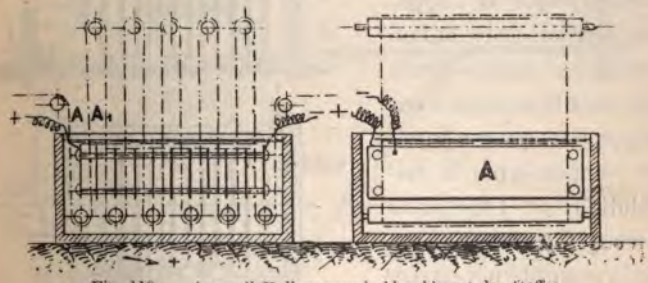


Fig. 119. — Appareil Kellner pour le blanchiment des étoffes.

la cellulose que dans les piles blanchisseuses, comme nous l'avons vu pour le procédé Hermite.

L'électrolyte, qui renferme de 8 à 10 p. 100 de chlorure de sodium, arrive *dans l'électrolyseur* par le fond, circule entre

les électrodes et sort à la partie supérieure. La circulation de l'électrolyte, obtenue au moyen d'un jeu de pompes, est réglée de façon que la quantité de chlore mise en liberté pendant le passage de la solution dans l'électrode soit de 0,05 %. L'électrolyte est ensuite refroidi au degré voulu dans un appareil spécial, puis renvoyé à l'électrolyseur, et ainsi de suite jusqu'à ce qu'il renferme

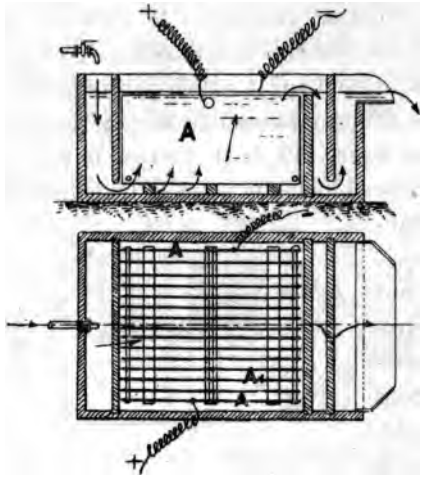


Fig. 120. — Coupe et plan d'un électrolyseur Kellner.

1,5 % de chlore. Cette teneur atteinte, on ferme le tuyau qui relie la cuve électrolytique et l'appareil refroidisseur, et l'on fait passer dans la cuve à blanchir la solution d'hypochlorite, qui est aussitôt remplacée par la dissolution de l'opération précédente additionnée de la quantité nécessaire de chlorure de sodium.

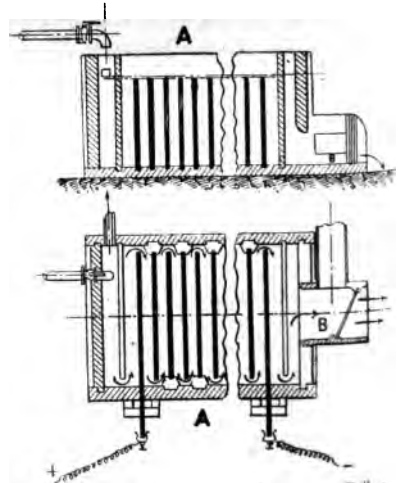


Fig. 121. — Coupe et plan d'un électrolyseur Kellner.

La figure 121 représente un autre modèle d'électrolyseur dans lequel l'électrolyte circule en zig-zag entre des électrodes bipolaires.

Le dispositif adopté pour le procédé Kellner dans plusieurs

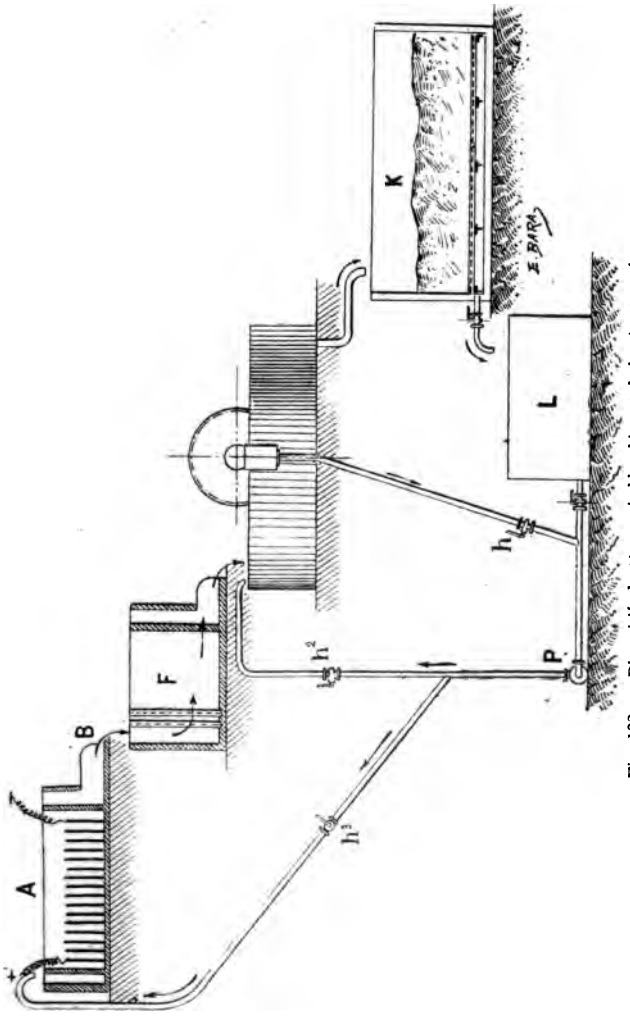


Fig. 122. — Dispositif adopté pour le blanchiment de la pâte à papier.

fabriques de pâte à papier est représenté par la figure 122. La *solution salée traverse* lentement un ou plusieurs électro-

lyseurs A à électrodes bipolaires, d'où elle sort en B comme solution d'hypochlorite de soude. Elle traverse le filtre F, et s'écoule de là dans une pile blanchisseuse, d'où le liquide qui surnage est renvoyé par un tambour laveur à une pompe qui le remonte dans l'électrolyseur. Lorsque la matière est blanchie, on la porte dans des égouttoirs K, d'où les liquides qui filtrent se rendent dans un bac L. — Ces égouttoirs peuvent être remplacés avantageusement par des presses-pâte. — Après fermeture des robinets h et h^3 et ouverture du robinet h^2 et de celui de la cuve L, la pompe fait passer le liquide de cette dernière dans une autre pile blanchisseuse, dans laquelle, après chargement de la matière à blanchir, réouverture de h et h^3 et fermeture des deux autres robinets, il circule à travers l'électrolyseur, le filtre F et la pile blanchisseuse. On peut, bien entendu, utiliser autant de piles blanchisseuses que le comportent la surface des électrodes et du filtre, et la capacité de la pompe. La dépense en chlorure de sodium est de 10 kilogrammes pour 100 kilogrammes de pâte sèche. Le papier à pâte de bois blanchi par ce procédé a, nous avons pu nous en assurer, une apparence splendide.

Les procédés en usage dans les diverses usines qui opèrent le blanchiment de la cellulose par électrolyse sont tous basés sur le même principe que ceux d'Hermite et de Kellner. Les appareils seuls diffèrent.

DÉSINFECTION ÉLECTRO-CHIMIQUE

L'électrolyte. — Parmi les nombreux procédés de désinfection électrolytiques proposés, bien peu sont entrés dans la pratique : nous n'aurons donc guère à nous y arrêter.

Parmi les solutions électrolytiques que l'on peut préparer économiquement et qui ont des propriétés antiseptiques énergiques, il n'y a que celles qui renferment des hypochlorites.

Du reste, ces derniers, préparés par les méthodes ordinaires, sont déjà connus et employés de longue date pour leurs propriétés désinfectantes. Parmi les procédés basés sur la formation d'hypochlorites par décomposition électrolytique des chlorures, on doit citer en première ligne celui de Hermite.

Cet inventeur emploie un électrolyte d'un prix minime : l'eau de mer. Elle peut au besoin, dans les villes éloignées des bords de la mer, être remplacée par un mélange de chlorure de sodium et de chlorure de magnésium en dissolution.

L'eau de mer, sous nos latitudes, renferme en moyenne 35 gr. 085 de sels par litre, qui peuvent se décomposer ainsi :

Sulfate de chaux ($CaSO^4$)	1 gr.	392
Sulfate de magnésie ($MgSO^4$).....	2 »	325
Chlorure de magnésium ($MgCl^2$).....	3 »	668
Clorure de sodium (NaCl).....	27 »	700

Les forces électromotrices de décomposition de ces divers sels sont :

Pour le sulfate de chaux.....	6 volts	90
» » de magnésie.....	6 »	50
» chlorure de magnésium....	3 »	30
» » de sodium.....	4 »	30

Celle de l'eau est de 1,48 volts.

Dans cet électrolyte comme dans celui employé dans les appareils de blanchiment, le chlorure de sodium ne doit pas être décomposé, mais servir uniquement de conducteur à l'électricité. A cet effet, on a adopté une tension plus grande que la somme des forces électromotrices des composés décomposables avant le chlorure de sodium, et plus petite que cette somme augmentée de la force électromotrice de décomposition de ce dernier sel. On a été conduit à adopter une tension de

6 volts pour 1.000 ampères. Pour produire 1 gr. de chlore à l'état d'acide hypochloreux, il faut pratiquement 1 ampère-heure ; or, comme la décomposition se fait sous 6 volts, il faut compter sur une dépense de 6 watts-heure par gramme de chlore.

Les électrolyseurs employés pour la préparation de l'Hermitine, c'est le nom donné au désinfectant obtenu, ainsi qu'il vient d'être dit, sont les mêmes que ceux qui servent dans les usines de blanchiment et que nous avons décrits précédemment.

Les habitants des villes où existent des usines centrales d'éclairage électrique peuvent cependant produire à peu de frais ce liquide désinfectant dans leur maison et l'appliquer à l'assainissement de leurs fosses d'aisance et à tous leurs usages domestiques. M. Hermite a, en effet, fait breveter un système fort simple qui permet d'obtenir le désinfectant électrolytique automatiquement partout où on en a besoin, en utilisant le courant électrique servant à l'éclairage. Le sel employé pour préparer le liquide remplaçant l'eau de mer, est simplement du sel dénaturé additionné d'un peu de chlorure de magnésium.

Les Appareils. — L'appareil de M. Hermite, représenté par les figures 123 et 124 qui en montrent une coupe et un plan, se compose d'un certain nombre de petits électrolyseurs mis en série, dont chacun comporte un tube en fonte galvanisée d'une forme spéciale, relié au pôle négatif, dans lequel passe le liquide à électrolyser et au centre duquel plonge une électrode positive en platine ou en métal platiné. Cet appareil se place sur une distribution électrique exactement comme une lampe. Grâce à un dispositif facile à comprendre, le courant électrique peut traverser l'appareil chaque fois que

l'on ouvre le robinet destiné à l'introduction de l'électrolyte dans l'appareil.

De nombreuses expériences ont été faites avec de l'eau de mer électrolysée par le docteur Ruffet, directeur de l'institut de médecine préventive de Londres, le Dr de Christmas, de Paris; le Dr Alain Piton, professeur de médecine à l'école navale de Brest, et d'autres encore.

M. le Dr Piton avait été chargé par le Conseil municipal de Brest d'entreprendre une série d'expériences ayant pour but de rechercher :

1° La stabilité de l'eau de mer électrolysée portée à des titres divers de chlore ;

2° La stabilité du mélange de cette eau avec l'eau de mer ou avec l'eau douce ;

3° Son pouvoir de désodorisation ;

4° Son pouvoir dissolvant des matières fécales et du papier ;

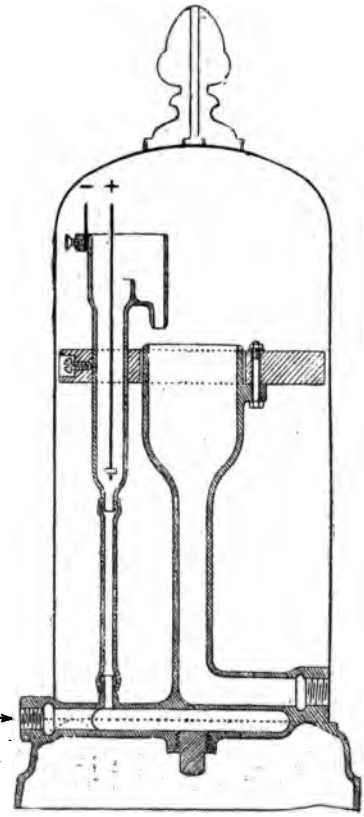


Fig. 123. — Coupe d'un appareil Hermite.

5° La quantité minima nécessaire pour stériliser les cultures microbiennes pures et les matières fécales ;

6° Le minimum de temps nécessaire à cette stérilisation ;

7° Les effets produits sur les matières contenues dans les fosses d'aisances et les siphons dilueurs du bureau de police du port de Commerce, où la Société Hermite avait monté un appareil électrolyseur.

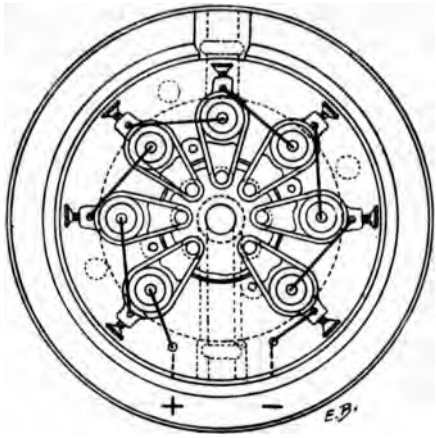


Fig. 124. — Vue en plan de l'appareil Hermite.

8° Le meilleur titre auquel on doit porter l'eau électrolysée pour obtenir une bonne antisepsie avec les moindres dépenses.

Les résultats. — Voici les résultats obtenus. M. le Dr A. Piton a constaté :

1° Que l'eau électrolysée est relativement stable ; elle l'est d'autant plus que son titre est plus élevé :

A 1 gramme pour 1,000, elle perd $\frac{4}{1,000}$ par jour.

0 gr. 75 — — $\frac{5}{1,000}$ —

0 gr. 50 — — $\frac{20}{1,000}$ —

0 gr. 25 — elle est d'une très grande instabilité.

Au bout de 24 heures, l'eau à 0 gr. 25 ne semblait contenir qu'une quantité de chlore excessivement faible.

2° Que le mélange d'eau électrolysée et d'eau de mer est très instable.

3° Que le mélange d'eau électrolysée et d'eau douce est *aussi* stable que l'eau électrolysée elle-même. D'où la possi-

bilité de son transport à l'état de concentration, et de sa dilution par l'eau douce au moment de s'en servir.

4° Que le pouvoir de désodorisation de l'eau électrolysée est parfait.

5° Que son pouvoir dissolvant des matières fécales et du papier semble nul.

6° Qu'il faut :

a. 6 litres d'eau à 1 gramme pour stériliser une selle dure de 150 grammes.

b. 7 litres d'eau à 0 gr. 75.

c. 9 — 0 gr. 50.

d. 10 — 0 gr. 36.

e. 12 à 15 — 0 gr. 25.

7° Que l'eau électrolysée à 1 gramme stérilise les selles liquides à volume égal en cinq minutes.

8° Qu'il ne faut pas plus de cinq minutes à l'eau à 1 gramme et à 0 gr. 75 pour stériliser à volume égal, une culture pure de bacille cholérique ou typhique.

9° Qu'il faut dix minutes à l'eau à 0 gr. 50 pour stériliser un volume égal de culture pure de bacille cholérique.

10° Qu'il faut quinze minutes à l'eau à 1 gramme pour stériliser un volume égal de culture pure de *subtilis sporula sporuli*.

11° Qu'un contact intime est indispensable ; d'où nécessité de fosses fixes et d'appareils diluteurs des matières fécales avant de les envoyer à l'égout.

En résumé, les expériences auxquelles le Dr Piton s'est livré lui permettent de conclure que l'eau de mer électrolysée est un désodorisant parfait et un excellent antiseptique, qui détruit très rapidement les micro-organismes les plus résistants, *à la condition* expresse d'assurer un contact intime du

micro-organisme et de l'eau électrolysée. Cet avis a du reste été partagé par de nombreux expérimentateurs.

Si nous nous sommes si longuement étendu sur un point aussi spécial, c'est parce que nous croyons que l'assainissement électrolytique des eaux d'égout et des eaux résiduaires de nombreuses usines comptera un jour parmi les applications les plus utiles et les plus intéressantes de l'électro-chimie, car elle touche de près à la santé publique.

Nous croyons du reste que dans l'avenir, la désinfection sera l'application de jour de l'énergie électrique, des stations d'éclairage électrique qui auront là une nouvelle source de revenus.

Voici, d'après M. Farman (1), le prix auquel revient la désinfection électrolytique. En comptant le cheval pendant 24 heures à 1 fr., le prix du kilogramme de chlore à l'état d'acide hypochloreux, revient à 0 fr. 50 dans les ports de mer. Les expériences faites à Ipswick (Angleterre) ont démontré que la quantité de chlore nécessaire par habitant et par 24 heures, pour obtenir la désodorisation des égouts est de 1 gramme, ce qui donne lieu à une dépense de 0 fr. 1825 par tête et par an. Pour arriver à une stérilisation complète, il faudrait tripler ce chiffre. Dans le cas où il serait nécessaire de fabriquer l'électrolyte, on arriverait au prix de 2 fr. 50 le kilogramme de chlore. La désodorisation des égouts coûterait donc environ 0 fr. 90 par tête et par an. Quant à la stérilisation complète, il faudrait compter sur une dépense trois fois plus élevée.

Nous n'avons décrit ici que le procédé Hermite, mais de nombreux dispositifs et manières d'opérer permettent d'arriver

(1) *Bulletin de la* Société internationale des électriciens.

au même résultat. Nous aurons encore dans la suite, au chapitre *L'ozone*, l'occasion de parler de l'emploi de ce gaz à la désinfection des eaux résiduaires pour lesquels on a déjà proposé de nombreux procédés plus ou moins recommandables.

CHAPITRE XX

APPLICATION DE L'ÉLECTROLYSE A L'ANALYSE CHIMIQUE

OBSERVATIONS GÉNÉRALES

L'application de l'électrolyse à l'analyse chimique compte parmi les modifications les plus importantes apportées dans ces dernières années aux méthodes analytiques. C'est elle qui a mis sur la voie de l'utilisation industrielle du courant électrique, tant pour la séparation et l'extraction de certains métaux que pour la préparation de divers produits chimiques.

Lorsqu'on se trouve en présence d'une substance contenant un métal que l'on veuille reconnaître ou doser, il suffit de la dissoudre dans des conditions déterminées et de soumettre la dissolution au courant électrique, qui précipitera le métal et le séparera du liquide.

Cette méthode présente plusieurs avantages. L'opération une fois mise en marche peut se terminer presque sans surveillance. Il ne reste pour finir qu'à peser l'électrode sur laquelle le métal s'est déposé. On supprime ainsi toute une série d'opérations : précipitation, reprécipitation, lavages, filtration, dessiccation, etc., et presque toutes les manipulations si longues des procédés d'analyse par pesées. On comprend donc facilement que la méthode électrolytique prenne de jour en jour une place plus importante dans la chimie analytique.

La première application de l'électrolyse à l'analyse a été celle de Luckow pour le dosage du cuivre. Ce procédé fut d'abord appliqué en 1870, à l'essai des schistes cuivreux dans les mines de Mansfeld, à Eisleben, qui avaient mis au *concours un procédé* simple et exact de dosage du cuivre.

Aujourd'hui il est employé à peu près partout dans l'industrie de ce métal. Depuis la découverte de Luckow, de nombreux procédés pour le dosage de l'argent, du nickel, du zinc, etc., ont été préconisés ; en un mot, dans presque toutes les usines métallurgiques on tire aujourd'hui parti de l'électricité pour l'analyse chimique.

APPAREILS SERVANT A L'ÉLECTROLYSE

Le dispositif le plus utilisé se compose d'un creuset ou d'une capsule en platine de 50 à 150 cc. de capacité, destiné à contenir le liquide qui doit être soumis à l'électrolyse ; d'un fil de platine de fort diamètre contourné en spirale et que l'on fait descendre jusqu'à quelques millimètres du fond du creuset en évitant qu'il y touche. Ce fil est suspendu à un support à pinces. A la place de cette spirale on emploie aussi une feuille ou une lame de platine contournée en forme de cône ou bien encore un creuset en platine dont on a enlevé le fond et auquel on a fait dans le sens de sa hauteur deux incisions. L'écartement entre le cône et le fond de la capsule varie de 2 à 10 millimètres.

Fig. 125.
Electrode.

M. Riche a fait construire un appareil qui est employé dans la plupart des laboratoires en France.

Cet appareil se compose :

1° D'un creuset en platine de 50 à 125 cc. de capacité, destiné à contenir le liquide à électrolyser ;

2° D'un cône ou panier en platine très mince, surmonté d'un gros fil de platine qui y est soudé en deux points diamétralement opposés. Ce cône est percé latéralement de fenêtres ellipsoïdales qui permettent à l'électrolyte de circuler du

centre à la circonférence, sollicité qu'il est par le courant lui-même ;

3° D'un support à colonne verticale isolante en verre, sur laquelle viennent se fixer deux pinces spéciales. L'une est en cuivre et porte une bague de diamètre variable dans laquelle on enchâsse le creuset et dont on modifie le diamètre en manœuvrant la vis de serrage D. Elle est munie d'une borne E destinée à relier le creuset à la source d'électricité.

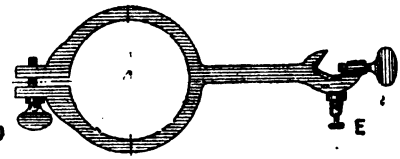


Fig. 126. — Pince porte-creuset.

L'autre pince, également en cuivre doré, porte deux bornes. La première, située à l'extrémité de la tige horizontale, laisse passer la tige du cône dont on fixe la position en manœuvrant la vis G. La seconde, H, permet de relier le cône à la source d'électricité.

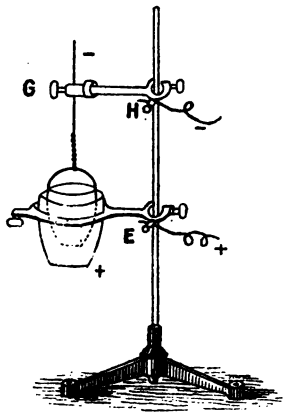


Fig. 127. — Appareil Riche.

Pour monter l'appareil, enchâsser le creuset dans la pince à ce destinée, puis suspendre le cône à l'autre pince et le placer de telle sorte qu'il pénètre totalement dans le creuset, sans que cependant il y ait entre ces deux organes aucun point de commun. Relier H et E aux deux pôles d'une même source d'électricité. L'appareil monté est représenté par la figure 127.

Notons que tout appareil en verre ou en porcelaine dans lequel *plongeraient* deux lames de platine communiquant

avec les pôles du générateur électrique pourrait à la rigueur remplacer les appareils ci-dessus décrits. La figure 128 représente un dispositif simple et commode.

Lorsqu'on veut opérer à chaud, on fait usage d'un bain de sable ou, ce qui est préférable, d'un bain-marie. Comme source d'électricité, on peut employer des piles hydro-électriques, des piles thermo-électriques, des dynamos à courant continu et des accumulateurs.

Parmi les piles hydro-électriques, celle de Daniel ou ses

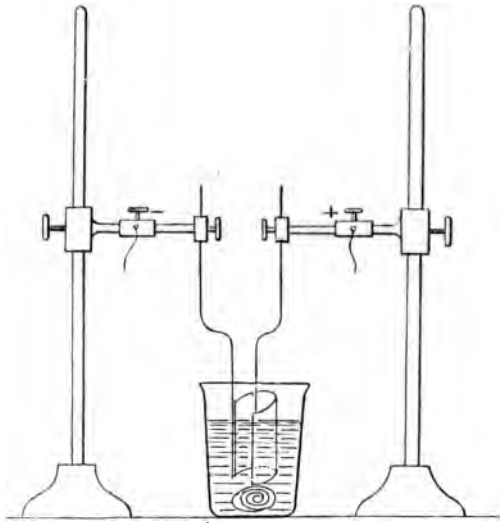


Fig. 128. — Électrolyseur pour analyse.

homologues pourra être employée dans tous les cas où l'on n'aura besoin que d'un courant de faible débit et d'une force électromotrice de 1 volt environ.

La pile de Leclanché ne pourra être employée que pour des débits excessivement faibles. Sa force électro-motrice est de 1.5 volt environ ; mais elle ne peut fournir qu'une intensité très faible. Les piles de Bunsen et les divers types de piles au

bichromate sont assez utilisées et donnent de bons résultats. Parmi ces dernières, nous citerons la pile Radiguet. Elle fournit un fort débit et sa force électro-motrice est de 2 volts environ.

Parmi les piles thermo-électriques, les plus employées dans les laboratoires sont sans contredit celles de Clamond et de Gulcher. Ces piles fournissent un courant très constant, et leur force électro-motrice varie suivant le nombre d'éléments en tension qui forment la pile.

Quant aux machines électriques, elles ne sont guère employées que dans les laboratoires où l'on a à exécuter un grand nombre d'analyses à la fois. Les essais sont alors réunis en quantité, et s'ils sont de même nature on maintient la différence de potentiel constante et égale pour tous. Lorsque les essais sont différents, il faut régler le courant dans chaque circuit dérivé au moyen d'une résistance graduée. L'emploi d'accumulateurs se recommande lorsqu'on peut emmagasiner par eux de la force qui autrement aurait été perdue.

Appareils de mesure. — Il ne suffit pas pour exécuter un dosage électrolytique de joindre l'appareil électrolyseur aux deux pôles d'une source d'électricité ; il faut aussi, suivant la nature du sel métallique à décomposer, mesurer exactement l'intensité du courant. En effet, on a vu précédemment que la nature des dépôts électrolytiques pouvait varier au point de vue physique et chimique suivant l'intensité du courant. Il faudra donc intercaler dans le circuit un ampèremètre et une résistance que l'on peut faire varier facilement. Suivant l'intensité nécessaire à l'opération électrolytique, on diminuera ou on augmentera la résistance jusqu'à ce que l'ampèremètre indique l'intensité voulue. Lorsqu'on opère plusieurs dosages de même nature et que les électrolyseurs sont réunis en quantité, il suffit d'une seule résistance. Supposons n électrolyseurs,

l'ampèremètre devra indiquer n fois autant d'ampères qu'il en indiquerait pour un seul.

MARCHE GÉNÉRALE DES PROCÉDÉS D'ANALYSE ÉLECTRO-CHIMIQUE

En supposant l'emploi d'un appareil à électrolyse dans le genre de celui que nous venons de décrire, le dosage s'opérera en résumé comme suit :

1° Verser dans le creuset de platine le liquide contenant en dissolution le métal à doser à l'état métallique ou sous forme d'oxyde ;

2° Relier avec le pôle positif de la source d'électricité le récipient et avec le pôle négatif le cône de platine préalablement pesé avec soin ;

3° Ajouter la résistance de façon à ne laisser passer que l'intensité voulue ;

4° Immerger presque entièrement le cône de platine dans la solution qui doit remplir le creuset jusqu'à un centimètre du bord supérieur ;

5° Abandonner le tout en cet état jusqu'à ce que le dépôt paraisse terminé ;

6° Ajouter au liquide quelques centimètres cubes d'eau, de manière à couvrir le cône ; laisser encore agir le courant, et regarder s'il ne s'est pas formé un nouveau dépôt ; et

7° Soulever le cône, l'enlever, le laver, le sécher et le peser.

Telle est en quelques mots la manière de procéder. Il convient d'ajouter qu'en certains cas il se produit un dégagement de gaz relativement fort, qu'il est alors prudent pour éviter les pertes par projections, de couvrir la partie supérieure du creuset avec des verres de montre coupés par le milieu.

Certains métaux sont très rapidement attaqués par le *liquide* d'où ils sont précipités. En ce cas, il ne faut pas *arrêter* brusquement le courant, mais siphoner le liquide tout

en laissant agir le courant, puis remplacer au fur et à mesure du siphonage le liquide par de l'eau. Ce siphonage, qui est assez délicat, peut s'opérer avec un petit siphon en verre dont la branche la plus courte doit être au moins de la hauteur du creuset, et dont l'autre doit avoir au moins 20 centimètres de longueur. On remplit ce siphon d'eau distillée, on ferme la grande branche avec l'extrémité du doigt, puis on introduit la petite branche jusqu'au fond du creuset ; ensuite on enlève le doigt et on laisse le liquide couler dans un vase placé au-dessous, tandis qu'on le remplace dans le creuset par l'eau distillée. On continue ce siphonage jusqu'au moment où les liqueurs deviennent neutres. Pour terminer, il suffit d'enlever le cône, de le laver à l'alcool, de le sécher à l'étuve et enfin de le peser.

ANALYSE DES MINERAIS, PRODUITS D'USINE ET PRODUITS D'ART

Le cadre de cet ouvrage ne nous permet pas de nous étendre longuement sur ce sujet ; nous nous contenterons donc d'indiquer la marche à suivre pour l'analyse des divers produits courants dans les usines électro-métallurgiques s'occupant de l'extraction, de l'affinage des métaux, etc. Nous passerons donc en revue les manipulations relatives à l'antimoine, l'argent, l'arsenic, le bismuth, le cadmium, le chlore, le cobalt, le cuivre, l'étain, le fer, le manganèse, le mercure, le nickel, l'or, le platine, le plomb et le zinc.

Antimoine. — Le procédé ordinairement suivi consiste à séparer l'antimoine à l'état de sulfure, à le dissoudre dans le monosulfure de sodium, puis à soumettre le liquide dans l'électrolyseur à un courant de 0,5 à 1 ampère et une force électromotrice de 4 volts.

Argent. — On parvient généralement dans les analyses à *isoler l'argent à l'état de* chlorure, qu'il suffit de dissoudre

dans du cyanure de potasssium et de traiter dans l'appareil électrolyseur par un courant de 1,5 volt, avec une intensité de 0,1 à 0,5 ampère par décimètre carré. Une pile Leclanché pourra suffire.

Arsenic. — Cet élément se comporte d'ordinaire comme l'antimoine. On peut procéder de même pour son dosage, qui n'offre cependant pas autant d'exactitude.

Bismuth. — Ce métal, croyons-nous, a encore été peu dosé par l'électrolyse. Il se précipite à l'état métallique au pôle négatif de ses solutions alcalines, neutres ou acides. En solution nitrique, et notamment en présence d'un excès d'acide, il se dépose facilement. Il a cependant une tendance à se déposer au positif sous forme de peroxyde. On peut éviter cet inconvénient par l'addition au liquide d'une matière ou d'un acide organique.

Cadmium. — Ce métal est facile à doser par électrolyse. Les solutions salines neutres ou faiblement acides se prêtent bien à la décomposition électrolytique. Les solutions les plus avantageuses à employer sont les solutions neutres d'acétate ou de cyanure double. Elles permettent de précipiter complètement le cadmium sous forme d'un dépôt métallique dense et cohérent. En présence de zinc et en opérant sur une solution d'acétate, il est bon d'avoir un peu d'acide acétique libre. On prépare la solution de cyanure double en neutralisant la liqueur à analyser au moyen de potasse caustique, puis en ajoutant du cyanure de potassium jusqu'à redissolution du précipité, mais sans ajouter un excès de réactif. Ce métal n'est que rarement dosé par l'électrolyse.

Cobalt. — On procède pour le cobalt comme pour le nickel, mais en employant un courant un peu plus fort que pour ce *dernier* métal. On reconnaît la fin de l'opération en utilisant

la réaction du sulfocarbonate potassique très dilué (coloration jaune vineux).

Cuivre. — Le dosage du cuivre s'opère le plus souvent en solution nitrique ; on emploie une source d'électricité donnant environ 2 volts et 0,5 ampère.

Etain. — Le procédé généralement suivi consiste à séparer l'étain sous forme de sulfure, à dissoudre ce dernier dans du sulfhydrate d'ammoniaque, à étendre légèrement la solution et à la soumettre à l'électrolyse avec un courant de 4 volts et 0,5 ampère. S'il se formait un dépôt de soufre sur le cône, il faudrait le laver au sulfure de carbone, puis le dessécher à 100° et le peser.

Fer. — On n'emploie guère les procédés électrolytiques que pour le dosage du fer dans ses sels et dans les fers du commerce. Pour ces derniers, on procède comme suit : On traite 0 gr. 5 de fer à essayer, réduit en copeaux très fins, par 10 à 15 centimètres cubes d'acide sulfurique à 15 p. 100, ou par 20 à 25 cc. d'acide chlorhydrique à 50 p. 100. Cette dissolution doit être faite dans une fiole fermée au moyen d'un bouchon en caoutchouc muni d'un tube effilé, de manière à éviter l'oxydation. On chauffe légèrement jusqu'à dissolution complète, puis on laisse refroidir le liquide. Ensuite on neutralise l'acide libre par une dissolution de carbonate de soude à 50 p. 100 et on redissout le précipité formé par l'acide oxalique. Ensuite on ajoute au liquide de 0,5 à 1 gr. d'oxalate de potasse, et peu à peu 5 gr. d'oxalate d'ammoniaque, puis on chauffe. On obtient ainsi une dissolution limpide d'un jaune d'or. Si le métal donnait un résidu important au traitement par l'acide, il faudrait naturellement filtrer la dissolution.

Le liquide préparé comme il vient d'être expliqué est soumis à l'électrolyse ; on emploie un courant de 4 volts, avec

une intensité ne dépassant pas 3 à 4 ampères par décimètre carré, et on maintient l'électrolyte à une température d'environ 70°. La durée de l'opération est de 3 à 4 heures. Il est important de régler la résistance de manière à avoir toujours un courant de même intensité. Le cône de platine doit être entièrement immergé dans la solution, sinon il se forme un dépôt noirâtre à sa partie supérieure. Pour reconnaître la fin de l'opération, on prélève une goutte du liquide que l'on essaie sur une plaque de verre ou de porcelaine avec une goutte de ferrocyanure de potassium. Si tout le fer est précipité, ce réactif ne donnera aucune coloration bleue. Le dépôt terminé, on enlève le cône, on le lave plusieurs fois par immersion dans de l'eau distillée, puis à l'alcool et enfin à l'éther. Après dessiccation à l'étuve on le porte à la balance.

Manganèse. — Cet élément se dépose au pôle positif à l'état d'oxyde. Le dosage doit être fait en solution légèrement sulfurique exempte d'autres acides minéraux. Si la solution à électrolyser n'était pas dans les conditions voulues, il faudrait l'évaporer à siccité au bain de sable, avec une quantité suffisante d'acide sulfurique pour transformer tous les sels de manganèse à l'état de sulfate. Le produit desséché doit, en outre, être chauffé plus fortement pour en éliminer les dernières traces d'acide étranger. Après refroidissement, on reprend le résidu par l'eau distillée et on porte le liquide dans l'électrolyseur, qu'on chauffe à environ 70° sur un bain-marie. Il faut employer un courant de 2 volts. Le manganèse, ainsi qu'il a été dit, se dépose au pôle positif, c'est-à-dire sur le creuset. Il est nécessaire, une fois tout le métal précipité, de siphoner le liquide en le remplaçant par de l'eau distillée, et sans interrompre le passage du courant, puis de laver le dépôt à l'alcool fort et de le dessécher à l'étuve à 100°.

Le poids d'oxyde de manganèse, multiplié par le facteur

0,6321, donne la teneur en manganèse de l'échantillon soumis à l'analyse.

Mercure. — Voici comment on procède lorsqu'il s'agit d'un minerai. On place dans la capsule de l'électrolyseur une quantité exactement pesée du produit à essayer, préalablement réduit en poudre fine, qu'on attaque par de l'acide chlorhydrique dilué, additionné de sulfite d'ammoniaque. Ce dernier composé est destiné à précipiter le tellure et le sélénium. La dissolution terminée, on place dans le liquide une petite plaque d'or soudée à une tige en or qu'on relie au pôle négatif du générateur électrique et le creuset au pôle positif. On laisse agir le courant pendant 24 heures, puis on sort la lame, qu'on lave d'abord à l'eau distillée et ensuite à l'alcool, pour la sécher après à l'étuve à 100°. Son augmentation de poids représente la quantité de mercure renfermé dans l'échantillon. La lame d'or sera alors chauffée, d'abord à une douce chaleur, puis progressivement à une température plus élevée, afin de volatiliser le mercure sans altérer l'or. La lame sera dès lors prête à servir pour une nouvelle opération. On peut aussi, dans l'électrolyse de sels de mercure en dissolution, relier avec le pôle négatif la capsule de platine sur laquelle le mercure se précipite sous forme de miroir ou de gouttelettes. Pour se rendre compte si la précipitation est terminée, on prélève au moyen d'une baguette de verre une goutte du liquide, on l'essaie à l'hydrogène sulfuré, qui ne doit donner aucune coloration, si toutefois le minerai essayé ne renferme pas d'autres métaux précipitables par ce réactif. Lorsque le mercure est entièrement déposé il faut, sans arrêter le courant, siphoner le liquide et le remplacer par de l'eau distillée, jusqu'à ce que les eaux siphonées ne soient plus du tout acides. Pour *terminer*, on retire le creuset et l'on décante l'eau. *Ensuite on lave* le creuset à l'alcool à 90 p. 100, puis à

l'alcool absolu, et l'on décante ce dernier sans perdre de mercure, ce qui se fait très facilement. Enfin le creuset est desséché à l'étuve à 100° et ensuite pesé. L'augmentation de poids représente le mercure.

Nickel. — Admettons qu'on ait à analyser un sel de nickel. En ce cas, on prend la quantité nécessaire pour avoir au plus 1 gr. de nickel en dissolution. Si ce dernier n'est pas à l'état de sulfate ou de chlorure, on le transforme en sulfate en l'additionnant d'un peu d'acide sulfurique pur, en l'évaporant avec précaution au bain de sable et en le chauffant légèrement pour éliminer l'acide étranger. Après refroidissement, on reprend le sulfate anhydre de nickel par de l'eau distillée et on le chauffe quelque temps à une douce chaleur. Enfin, on rend la dissolution ammoniacale, on filtre si c'est nécessaire, et l'on verse la dissolution dans le creuset de l'électrolyseur dans lequel on fait passer un courant de 4 volts et de 1 à 3 ampères. La durée de l'électrolyse est de 1 à 2 heures. Pour reconnaître la fin de l'opération, on essaie une goutte du liquide au moyen de sulfhydrate d'ammoniaque, qui ne doit donner aucune coloration noire.

Or. — Le dosage de l'or par l'électrolyse n'est guère appliqué qu'aux sels d'or et aux solutions aurifères. Les solutions cyanurées se prêtent bien à l'électrolyse. Il en est de même du chlorure aurique en dissolution. On emploie de préférence un courant très faible et on chauffe l'électrolyseur sur un bain-marie.

Platine. — Le platine à l'état de chlorure en dissolution légèrement acidulée par de l'acide sulfurique, se prête bien à l'électrolyse. Le dosage de cet élément est donc chose facile. Il faut soumettre le liquide à doser à un courant de 2 volts et opérer à chaud. Comme il est nécessaire de détacher le platine

du cône sur lequel il se précipite, il est utile de recouvrir celui-ci préalablement d'un dépôt de cuivre ou d'argent qu'on pèse avec lui avant de procéder au dosage.

Les minerais de platine se prêtent bien à l'analyse électrochimique. On peut opérer de la manière suivante : Décomposer la quantité pesée du minerai par de l'eau régale, étendre d'eau distillée, filtrer le liquide, laver le résidu insoluble et concentrer le liquide filtré en y ajoutant de l'acide sulfurique. Après élimination de l'acide nitrique, on reprend le liquide par l'eau chaude additionnée d'acide sulfurique, on étend la solution à 100 cc. et on en soumet 50 cc. à l'électrolyse. Avec les autres 50 cc. on procède aux dosages du cuivre et de l'or. Soit P le poids du dépôt électrolytique obtenu, p le poids trouvé de l'or et p' celui du cuivre, le platine sera représenté par :

$$P - (p + p').$$

Plomb. — Le plomb se précipite facilement au pôle positif à l'état d'oxyde. L'opération marche le mieux lorsque le métal est à l'état de nitrate et que la solution est fortement acide. Elle doit renfermer au moins 10 p. 100 d'acide nitrique libre. On place la dissolution dans le creuset de l'électrolyseur en reliant le cône de platine avec le positif d'une source d'électricité fournissant 2 volts. La densité du courant doit être de 1 à 2 ampères par décimètre carré. Il est préférable d'opérer à 70° environ. La durée de l'opération est de 1 à 2 heures. En multipliant par 0,8661 le poids d'oxyde de plomb trouvé, on aura le poids du plomb contenu dans l'échantillon soumis à l'analyse.

Zinc. — Pour opérer le dosage de cet élément, il est essentiel de l'avoir à l'état de sulfate. Il faut donc, si on l'a en dissolution *sous une autre* forme, le transformer en sulfate

en évaporant à siccité la solution en présence d'acide sulfurique. Après dessiccation, on chauffe le résidu assez fortement, jusqu'à ce qu'il ne dégage plus de vapeurs blanches. Ensuite on le laisse refroidir et on le dissout dans de l'eau légèrement additionnée d'acide sulfurique. Ceci fait, on neutralise cette dissolution avec de l'ammoniaque, on la rend de nouveau légèrement acide par addition de quelques gouttes d'acide sulfurique ou d'acide acétique, et on y ajoute 4 à 5 gr. de sulfate d'ammoniaque. Le liquide ainsi préparé est soumis à un courant de 4 volts et de 0,1 à 0,2 ampère. Pour reconnaître la fin de l'opération, on prélève quelques gouttes du liquide qu'on essaie au moyen d'une dissolution faible de ferrocyanure de potassium. On continue l'électrolyse jusqu'à ce que ce dernier réactif ne donne plus aucun louche blanchâtre. L'opération terminée, on enlève le cône, on le pèse après lavage à l'eau et à l'alcool et après dessiccation. L'augmentation du poids correspond au zinc métallique renfermé dans l'échantillon essayé.

DIVISION DES MÉTAUX EN GROUPES ÉLECTROLYTIQUES

Au point de vue analytique on peut diviser les métaux en quatre groupes :

1° Les métaux précipitables en solution franchement acide ;

2° Les métaux précipitables en solution faiblement acide ;

3° Les métaux précipitables en solution alcaline ;

4° Et les métaux non précipitables.

Dans le premier groupe il faut placer : l'or, le platine, le mercure, l'argent, le cuivre, le bismuth, l'arsenic, l'antimoine et l'étain, qui se déposent au pôle négatif ; et le plomb qui se précipite à l'état d'oxyde au pôle positif.

Le second groupe comprend le cadmium et le manganèse.

Le premier se dépose à l'état métallique au pôle négatif, et le second, sous forme d'oxyde au pôle positif.

Dans le troisième groupe figurent le cobalt, le zinc, le nickel et le fer, qui tous se déposent au pôle négatif à l'état métallique.

Dans le dernier groupe enfin, nous avons le chrome, l'aluminium, le magnésium, le strontium, le calcium, le baryum, le sodium et le potassium.

Cependant, il est impossible de baser sur ce groupement une méthode générale de séparation des divers métaux. Dans certains cas, on peut arriver à faire une séparation entre métaux se précipitant différemment, suivant leur état de dissolution. Quant à la séparation des métaux d'un même groupe, c'est-à-dire se précipitant du sein d'un liquide de même nature, elle n'est applicable que dans des cas assez rares. En effet, il est impossible d'opérer une séparation exacte au point de vue docimastique en employant des courants différents d'intensité et de force électromotrice. Nous avons déjà vu qu'un métal commence presque toujours à se déposer avant complète précipitation des autres métaux plus facilement précipitables que lui sous l'action du courant. Les proportions relatives des métaux qui se trouvent ensemble dans une dissolution ont souvent aussi une grande influence sur leur ordre de précipitation. Il faut donc, dans la plupart des cas, combiner la méthode électrolytique avec les autres méthodes d'analyse.

A titre d'exemple, nous donnons ici quelques cas qui peuvent se présenter dans la pratique et qui peuvent être résolus par l'analyse électrochimique.

Cuivre et zinc. — Pour séparer ces deux métaux, on opère en solution *nitrique* et au moyen d'un courant de 0,1 à 0,5 *ampère et de 2 volts.* Le cuivre se dépose et le zinc reste en

dissolution. Pour peser ce dernier, on évapore la dissolution à siccité avec de l'acide sulfurique, on reprend par de l'eau additionnée de quelques gouttes d'acide sulfurique, on neutralise par l'ammoniaque ; on y ajoute du sulfate d'ammoniaque et l'on électrolyse avec un courant de 0,1 à 0,2 ampère et 4 volts, qui précipite le zinc.

Cuivre et fer. — La séparation du cuivre se fait assez bien en solution nitrique ou sulfurique, à condition que la quantité de fer ne soit pas trop forte. Quant au dosage du fer, il est préférable d'employer une des méthodes ordinaires d'analyse.

Plomb et zinc. — Si on opère en solution nitrique, le plomb se sépare au positif sous forme d'oxyde, tandis que le zinc reste en dissolution et peut ensuite être séparé comme du cuivre. (Voir *cuivre et zinc*).

Cuivre et plomb. — Le plomb peut être séparé du cuivre en solution suffisamment acide. Il se dépose au pôle positif sous forme d'oxyde et le cuivre se précipite au pôle négatif à l'état métallique. De la même manière, on pourra séparer du plomb le bismuth, le cadmium, l'argent et le mercure.

Argent et cuivre. — Lorsque l'argent se trouve en quantité relativement faible par rapport au cuivre, l'argent peut être séparé avec un courant d'environ 1 volt avant que le cuivre ne commence à se précipiter. On peut donc, après avoir pesé le cône et l'avoir débarrassé par l'acide nitrique de l'argent précipité, le remettre dans l'appareil électrolyseur et précipiter le cuivre par un courant plus fort. Mais, lorsque la proportion d'argent sera élevée par rapport au cuivre, il faudra séparer l'argent sous forme de chlorure insoluble. Filtrer, électrolyser la solution pour en déterminer le cuivre. Dissoudre le chlorure d'argent dans le cyanure de potassium ou l'ammo-

niaque et électrolyser cette dissolution pour y précipiter l'argent. La séparation du cuivre de l'or sera plus facile par différence de courant que celle de l'argent du cuivre.

Mercure et cuivre. — Il n'est guère possible de séparer ces deux métaux par l'électrolyse. Il est préférable d'électrolyser la solution qui les renferme, de peser le dépôt d'amalgame de cuivre, de le calciner pour volatiliser le mercure, de dissoudre le cuivre dans l'acide nitrique, et d'électrolyser cette dissolution. La quantité de mercure pourra être obtenue par la différence avec le premier chiffre.

Application. — Ces quelques exemples suffisent pour montrer l'ordre à suivre dans l'analyse électrochimique.

Pour terminer, admettons que nous ayons à déterminer la composition d'un laiton, alliage qui renferme ordinairement à côté du cuivre et du zinc, une faible proportion de plomb, de fer, de nickel et de cobalt. Supposons l'analyse qualitative faite et que nous nous trouvions en présence de cuivre, de zinc, de plomb et de fer, ce dernier élément à l'état de traces. Il faudra suivre la méthode suivante :

On dissout dans l'acide nitrique la quantité exactement pesée d'alliage réduit en petits fragments (0.5 gr.). Lorsque la dissolution est complète, on élimine par évaporation le trop grand excès d'acide. On reprend par l'eau et on verse la solution dans la capsule de l'électrolyseur préalablement tarée et reliée au pôle positif, tandis que le cône de platine, également pesé, est en communication avec le pôle négatif. Sous l'action d'un courant de 2 volts environ, le plomb se séparera au pôle positif sous forme d'oxyde et le cuivre au pôle négatif à l'état métallique. Lorsqu'on juge les dépôts terminés, on siphone le liquide, qu'on remplace par de l'eau distillée, *puis on arrête* le courant. Les liquides siphonés *sont recueillis pour* y doser le fer et le zinc. Après lavage et

dessiccation, on pèse les dépôts de cuivre et d'oxyde de plomb. Le poids de ce dernier multiplié par 0,866 donnera celui du plomb métallique renfermé dans la prise d'essai. Reste à s'occuper du fer et du zinc. Si l'on veut obtenir des résultats très exacts, il est préférable de précipiter le premier à l'état d'acétate basique, en portant à l'ébullition la solution additionnée de carbonate de soude et d'acétate de soude. On sépare ce précipité par filtration, puis on évapore avec de l'acide sulfurique le liquide filtré jusqu'à ce qu'il soit suffisamment concentré. La solution doit avoir une réaction acide faible. On l'additionne de sulfate d'ammoniaque et on la soumet à l'électrolyse. Le zinc se dépose alors au pôle négatif. Quant au fer, il est pesé à l'état d'oxyde de fer, ou il peut être calculé par différence.

CHAPITRE XXI

FUSION ET SOUDURE DES MÉTAUX, CHAUFFAGE ÉLECTRIQUE DES MOULAGES MÉTALLIQUES

OBSERVATIONS PRÉLIMINAIRES

Nous nous occuperons à partir de ce chapitre, des applications thermiques du courant électrique qui peuvent intéresser le chimiste et le métallurgiste. Telles sont : la fonte des métaux, la soudure électrique, le chauffage électrique des moulages métalliques, la transformation du carbone en graphite, et enfin la fabrication de produits nouveaux, dont on parle beaucoup : le carborundum, très employé en Amérique pour la taille des diamants, la confection des meules et autres outils à polir ; le corindon et le rubis artificiel, et le carbure de calcium découvert par M. Willson. Ce dernier produit se décompose sous l'action de l'eau en donnant un abondant dégagement d'acétylène, gaz qui dans un avenir prochain deviendra un concurrent redoutable du gaz d'éclairage extrait de la houille.

FUSION DES MÉTAUX

Parmi tous les fours brevetés pour la fusion des métaux, le four chauffe-creuset inventé par MM. Girard et Street nous paraît le plus recommandable. Il convient pour la fusion du platine et pour toutes les expériences qui nécessitent une température très élevée, telles que la réduction des oxydes de vanadium, d'urane, de chrome, de manganèse, de l'acide tungstique, etc.

Ces métaux ont été obtenus industriellement pour la première fois par MM. Cowles, dans leur usine d'aluminium de Milton (Angleterre). Ces métaux ne trouvèrent à cette époque

aucun emploi industriel ; depuis, l'usage s'en est répandu et l'on en fabrique chaque année, surtout en Allemagne, une quantité assez importante pour la préparation de certains alliages.

Ce four chauffe-creuset a été breveté en 1894 (brevet français 236,406).

Dans ce chauffe-creuset l'arc est soumis à l'action d'un champ magnétique convenable, de manière à ce qu'il tourne avec une vitesse plus ou moins grande sur la surface d'un creuset d'une part, et sur la surface de l'autre électrode convenablement disposée, d'autre part.

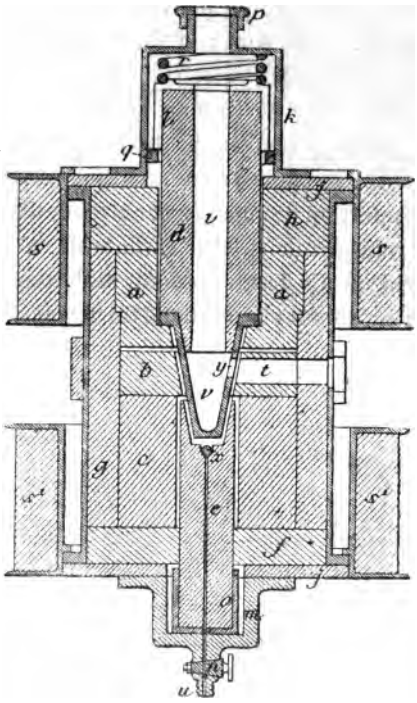


Fig. 129. — Four chauffe-creuset.

Ce dispositif permet d'utiliser le maximum de la chaleur produite, et d'obtenir une répartition égale de cette dernière.

Ce point présente un grand intérêt en ce qui concerne la conservation des creusets. L'arc peut tourner soit sur la surface extérieure du creuset, soit sur la surface intérieure, soit sur deux électrodes indépendantes à l'intérieur desquelles tourne le creuset.

La figure 129 représente la chauffe d'un creuset au moyen d'un arc jaillissant en un point de sa surface extérieure, et soumis à un mouvement de rotation continu sur cette surface autour de l'axe même du creuset et dans un plan horizontal.

Le creuset en charbon *v* est suspendu au centre même du four par son rebord qui repose sur un épaulement aménagé à cet effet dans un bloc de charbon *a*. Ce dernier est lui-même placé dans un logement ménagé dans une pièce en matière réfractaire *g*, soit en silice, en magnésie ou en toute autre matière convenable. Cette pièce repose sur un bloc *f*, également en matière réfractaire. Un autre bloc de nature semblable *h* repose sur la partie supérieure des pièces *a* et *g*. Deux blocs en charbon *c* et *b* terminent l'ensemble des pièces intérieures de l'appareil.

Toutes ces pièces sont logées à l'intérieur d'un tube métallique fermé à ses parties inférieure et supérieure, par deux couvercles *j* et *j'*, et par l'intermédiaire d'un joint isolant. Les blocs *c* et *f* sont percés d'un orifice qui permet le passage d'une électrode en charbon *e*, dont la forme a pour but d'envelopper la partie inférieure du creuset *v* sans toutefois y toucher en aucun point.

Le creuset *v* est appuyé sur son siège *a* au moyen d'un bouchon en charbon *d*, qui est monté dans un porte-charbon *l*; ce dernier est placé dans une pièce *k*, dans laquelle il est maintenu par un ressort *r* et par la baguette de butée *q*. La pièce *k* se monte à l'aide d'un joint à baïonnette sur le plateau supérieur *j'*, et peut recevoir à sa partie supérieure un bouchon à vis *p*, pouvant serrer une plaque de mica *p'*.

Le bouchon en charbon *d* peut être percé en son centre d'un *trou i permettant* de suivre les réactions produites.

En serrant la pièce k sur le plateau supérieur j', on fait appuyer le bouchon d sur le creuset v avec une pression proportionnelle à l'action du ressort r.

Si l'on met respectivement en communication le plateau supérieur j' et le plateau inférieur j avec les deux pôles d'une source d'électricité, on pourra faire jaillir un arc entre le creuset r et le charbon e.

Pour obliger cet arc à tourner autour de la surface extérieure du creuset, MM. Girard et Street disposent extérieurement à l'enveloppe métallique du four deux solénoïdes s et s', qui sont parcourus par un courant électrique permettant d'obtenir un champ magnétique qui oblige l'arc de tourner dans un plan perpendiculaire à l'axe du creuset, et autour de cet axe comme axe de rotation.

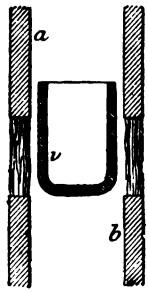


Fig. 130. Chauffe d'un creuset à l'intérieur d'électrodes.

Le creuset v est percé à une certaine hauteur d'un trou y, qui se trouve en regard d'un canal t percé dans les blocs b et g et dans l'enveloppe de métal. Lorsque la matière introduite dans le creuset r est en fusion ou a été portée à la température voulue à l'aide de la chaleur élevée que l'on peut obtenir dans l'appareil, on fait osciller tout le système autour d'un axe horizontal, et la matière s'écoule et peut être recueillie sans interrompre la chauffe.

La figure 130 montre un dispositif qui permet de chauffer un creuset à l'intérieur de tubes a et b. L'arc jaillit à l'extrémité de ces deux tubes et tourne sur cette extrémité sous l'action d'un champ tournant obtenu avec des courants alternatifs biphasés.

Ce type de chauffe-creuset a permis d'opérer en quelques minutes la fusion d'un culot de platine de 25 grammes, et la

réduction des oxydes de manganèse, de chrome, d'urane et de vanadium, ainsi que celle de l'acide tungstique. Le courant employé était de 80 ampères et 110 volts. Lorsque le creuset est au pôle négatif, les métaux obtenus sont fortement carburés ; lorsque le creuset est au pôle positif et que l'opération est conduite avec certaines précautions, on obtient des métaux qui ne renferment que quelques traces de carbone.

LA SOUDURE ÉLECTRIQUE

Le procédé de soudure ordinaire consiste à rapprocher deux pièces de métal chauffées au rouge et à les réunir l'une à l'autre par compression. Par ce procédé on ne peut guère souder que le fer et l'acier et quelques rares métaux que l'on chauffe ordinairement sur un feu de forge. Cette manière de procéder, ne permet pas de chauffer très régulièrement les extrémités à réunir et la soudure ne peut pas être suffisamment surveillée. D'ailleurs, les manipulations sont loin d'être propres. Ceci explique pourquoi on n'est parvenu à souder au feu de forge que quelques métaux. L'application du courant électrique a changé depuis quelques années la face des choses. Les procédés de soudure électrique sont, en effet, bien plus propres, permettent de chauffer bien également sur toute leur section les pièces à réunir, de régulariser rapidement et facilement la chaleur, et enfin de surveiller constamment la soudure.

Les procédés électriques, qui d'ailleurs se répandent de plus en plus, ont non seulement permis de faire les soudures ordinaires plus économiquement et plus rapidement, mais encore de souder des métaux considérés jusqu'à présent comme insoudables, comme par exemple l'aluminium.

L'idée d'employer le courant électrique pour souder, provient d'une *soudure faite* accidentellement par le professeur *Elihu Thomson*, au cours d'une expérience.

Voici quelques détails sur le procédé Bernados, ou procédé par l'arc, et sur celui de Thomson ; ou procédé par incandescence.

La soudure électrique par le procédé Bernados. — Dans le procédé Bernados, les deux pièces de métal MM' à souder sont placées bout à bout et mises en communication avec un des pôles d'une forte batterie. A l'autre pôle de cette dernière est relié un crayon de charbon C, que l'on tient à la main d'une extrémité et dont on applique l'autre extrémité à angle droit sur le point de jonction des deux pièces à souder. On ferme l'interrupteur et on éloigne légèrement le charbon C du point de jonction des pièces à souder : il se forme alors un arc électrique, à la chaleur intense duquel les extrémités des deux pièces commencent à fondre et se soudent l'une à l'autre. L'application pratique de ce procédé n'est pas sans offrir quelques difficultés. L'objection la plus sérieuse que l'on puisse faire, c'est qu'on est sans garantie sur la nature et la perfection de la soudure. Son aspect extérieur peut être parfait, et à l'intérieur elle peut être complètement manquée. De plus, on risque de dénaturer le métal par la haute température à laquelle il est porté, et l'opération est des plus fatiguantes pour la vue.

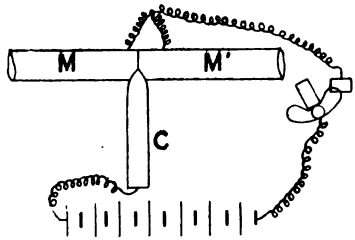


Fig. 131. — Principe du procédé de soudure Bernados.

En n'employant qu'un courant de 40 volts, nécessaire au minimum pour le fer et l'acier et 25 ampères, autre minimum auquel on ne descend que rarement, on développe dès la deuxième seconde 3.800 degrés de chaleur. Or, il est probable qu'un métal si rapidement fondu se dénature. Les analyses

ont, du reste, prouvé qu'il perd la moitié du carbone et du manganèse, et tout le silicium qu'il contenait. Il devient cristallin et souvent poreux. Dans ces conditions, le métal conserve assez bien la résistance à la traction, mais l'allongement est presque nul. Lorsqu'on peut soumettre la pièce soudée au martelage, on parvient à remédier à une grande partie de ces inconvénients.

Le procédé de soudure par l'arc est employé dans quelques usines métallurgiques.

Une amélioration ingénieuse de ce procédé a été faite par M. C.-L. Coffin. Elle consiste dans l'application pratique du phénomène du chalumeau magnétique dont voici l'explication : Lorsqu'on approche près de l'arc électrique un aimant ou un électro-aimant, la flamme prend la direction indiquée sur la figure 132.

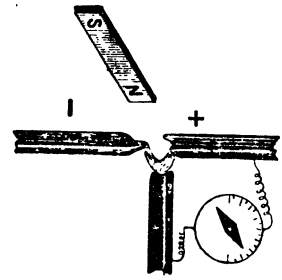


Fig. 132. — Procédé Coffin.

M. Coffin dispose deux forts crayons de charbon au-dessus et près des extrémités des pièces à souder. Au-dessus de ces charbons, il place un puissant électro-aimant, de sorte que la flamme de l'arc, au lieu de passer directement d'une extrémité à l'autre des deux charbons, est dirigée sur les extrémités des pièces à souder. Ce dispositif de M. Coffin rend la soudure par l'arc plus facile, mais ne lui enlève pas ses inconvénients au sujet de la dénaturation du métal et de son état physique.

La soudure électrique par le procédé Thomson. — Le procédé de soudure électrique du professeur Thomson a reçu des développements beaucoup plus considérables que le précédent. *Au début on* se contentait de souder des petits fils de

fer et de cuivre, et maintenant on soude des barres métalliques de grandes dimensions et de toutes formes.

Le principe de ce procédé consiste à lancer dans un conducteur un courant suffisant pour l'échauffer. Or, on sait que lorsqu'un courant circule dans un conducteur, ce dernier s'échauffe et que la quantité de chaleur émise dépend de la résistance du conducteur et de la force du courant.

Quand deux métaux sont placés l'un contre l'autre par simple juxtaposition, leur point de contact offre le maximum de résistance ; c'est donc en ce point que la chaleur commence à se développer. Au fur et à mesure que la chaleur s'accroît, la résistance des conducteurs augmente ; il en résulte une nouvelle élévation de température, de sorte que l'on arrive rapidement à un degré de chaleur très élevé. Cette dernière est répartie uniformément et d'une manière automatique sur tous les points de la soudure, puisque le courant électrique évite les parties chaudes pour traverser les parties froides, parce que les premières offrent une plus forte résistance au courant que les secondes. Ce procédé réalise principalement la concentration de la chaleur aux points strictement nécessaires. On économise ainsi une certaine quantité de force par rapport à celle qui se perd dans les soudures à la forge, et l'on évite les manipulations plus ou moins désagréables de ce genre de procédé.

La chaleur est si parfaitement localisée aux points de jonction des pièces à souder, que l'on peut tenir à la main durant un certain temps, sans crainte de se brûler, des morceaux de fer de 25^{mm} de diamètre et de 75^{mm} de longueur que l'on est en train de souder.

Si l'on ne considère que la soudure du fer et de l'acier, le procédé électrique n'est que légèrement plus économique que celui à la forge, mais l'opération est deux fois plus rapide.

D'un autre côté, les soudures électriques sont un peu plus solides, elles conservent plus de 90 pour cent de la résistance à la traction du métal original, contre 85 pour cent environ dans l'ancien procédé.

Il résulte du principe de l'opération que l'on peut arriver à souder toutes sortes de métaux, aussi bien ceux qui fondent à basse température, comme le plomb, le zinc, l'étain, l'aluminium, etc., que ceux dont le point de fusion est très élevé, comme le platine, l'iridium, etc.

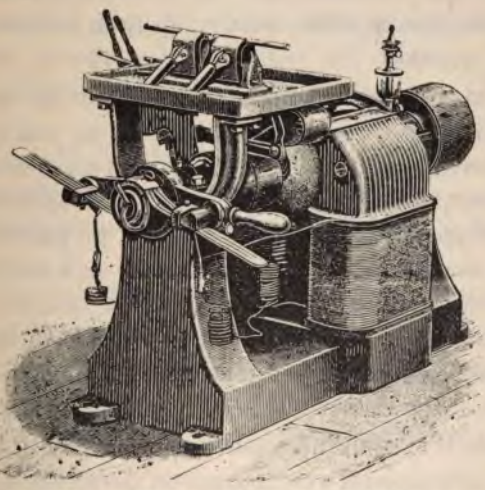


Fig. 133. — Outillage de soudure par le procédé Thomson.

Dans le procédé Thomson on se sert ordinairement du courant alternatif. Pour les petites soudures on emploie le courant venant directement d'une dynamo ; mais pour les fortes pièces on a recours à un transformateur.

La figure 133 représente un outillage complet, comprenant une petite dynamo et un banc avec les étaux destinés à maintenir les pièces à souder. Cet appareil permet de souder des

tiges de fer ayant jusqu'à 0m0125 de diamètre. Les deux tiges à souder sont placées bout à bout dans les étaux ainsi que le montre la figure 133. L'un de ces étaux est fixe, l'autre est mobile et peut être avancé ou reculé au moyen d'une vis de rappel. En fermant un interrupteur, le circuit de la dynamo est complété par les deux tiges. Or, comme le circuit offre une faible résistance, il y arrive un fort courant qui développe une forte chaleur aux points de jonction des deux barres où la résistance est très élevée. En quelques secondes cette chaleur, aidée par la pression que l'on exerce sur les deux barres en faisant avancer l'étau mobile, opère la soudure et l'on arrête le courant.

Pour les gros travaux, l'outillage comprend une machine à courant alternatif, capable de développer un courant maximum d'environ 150 ampères avec une force électromotrice de 300 volts, et un transformateur d'un type spécial fournissant à l'appareil à souder un courant de plusieurs mille ampères avec une force électromotrice de un à deux volts. — Le courant arrive également à deux étaux, dont l'un est fixe et l'autre mobile. Ces deux étaux sont entourés de réfrigérants dans lesquels circule constamment un courant d'eau froide qui les préserve de toute élévation de température.

La force et le temps nécessaires pour effectuer une soudure varient naturellement avec la grandeur des pièces et la nature du métal. Ainsi, pour souder une barre de fer de 0m0125 de diamètre, il ne faut que 6 1/2 chevaux de force pendant une seconde, tandis que pour une barre de 0m0375 de diamètre la force nécessaire est de 18 chevaux et la durée de temps de 90 secondes.

Dans le cas où l'on a à souder deux métaux différents, par exemple, une pièce de cuivre contre une pièce de fer, on pourrait craindre que le métal dont le point de fusion est le

plus bas, ne soit déjà fondu, avant que l'autre atteigne la température voulue pour la soudure. Cet inconvénient peut être facilement évité. Il suffit d'éloigner plus ou moins du point de soudure les attaches qui amènent le courant ; on place, par exemple, celle du fer à environ 25^{mm} du point de soudure, tandis que l'on met celle du cuivre à environ 150^{mm} du même point. On augmente ainsi le volume de ce dernier métal qui est plus fusible, ce qui ralentit son échauffement ; et les deux métaux atteignent simultanément la température voulue pour la soudure.

On construit pour la soudure électrique par le procédé Thomson des appareils de formes fort diverses, suivant le genre de travaux auxquels ils sont destinés.

LE PERÇAGE DES PLAQUES DE BLINDAGE

Le procédé Thomson pour la soudure électrique a été appliqué avantageusement au recuit local des plaques de blindage harveyées.

Les plaques de blindage, en acier au nickel, durcies superficiellement par le procédé Harvey, présentent une couche de 1 à 2 centimètres d'épaisseur, d'une dureté telle que l'on éprouve ensuite les plus grandes difficultés à percer et aléser les trous des boulons destinés à les assujettir sur les coques des navires.

Les forets les mieux trempés se brisent ou s'émoussent rapidement, et l'on se trouve en présence d'une difficulté qu'on a essayé de tourner par divers moyens : soit en masquant, pendant l'opération du durcissement, la surface du métal aux emplacements qu'occuperont plus tard les boulons, ce qui ne réussit que rarement à préserver l'acier de l'action carburatrice ; soit en essayant de recuire au chalumeau oxhydrique les *points à percer* plus tard, mais la chaleur produite

se dissémine assez rapidement dans la masse du métal pour détremper la couche durcie sur une trop grande surface.

Aux ateliers « Union Iron », de San-Francisco, on a appliqué la chaleur dégagée par le dispositif de soudure Thomson, de l'Electric Welding Company, au travail des plaques de blindage destinées au cuirassé l'*Orégon ;* les résultats obtenus ont été suffisamment remarquables pour mériter une description.

Le moteur est à grande vitesse débitant un courant d'environ 150 ampères avec une force électro-motrice de 300 volts et actionne un alternateur.

Le transformateur Thomson est suspendu par un anneau à un palan mobile au-dessus de la plaque à travailler; il fournit un courant de plusieurs milliers d'ampères avec une force électro-motrice de quelques volts.

Les deux pôles du circuit secondaire étant appliqués sur la plaque, au point à recuire, on réduit le courant primaire au minimum. Pour un trou de 21 millimètres de diamètre, on règle l'écart des pôles à 43 millimètres.

Le contact est bien établi avec la plaque dès qu'on perçoit le bruit d'un léger ronflement, produit par le passage du courant; on porte alors graduellement l'intensité du circuit primaire à son maximum.

Autour de chaque pôle, le métal rougit, se dilate en un gonflement ou ampoule entourée de cercles concentriques de couleurs différentes; dès que la chaleur du point attaqué est suffisante pour enflammer une baguette de sapin appliquée sur la plaque, on cesse de maintenir l'intensité du primaire au maximum, et on le laisse redescendre peu à peu, pendant dix ou douze minutes, afin que le refroidissement graduel assure un bon recuit. Il reste alors à la surface de la plaque une tache elliptique, de 98 millimètres sur 60, d'un bleu sombre, que les forets peuvent ensuite attaquer aisément.

CHAUFFAGE ÉLECTRIQUE DES MOULAGES MÉTALLIQUES

Nous décriront très succinctement les procédés Slavianow et Hunt pour le chauffage électrique des moulages métalliques. Le premier est destiné à l'industrie du fer et de l'acier; quant au second il a été plutôt breveté en vue du moulage de l'aluminium.

Lorsqu'on coule dans des moules du métal en fusion, la surface de celui-ci, qui est en contact avec l'air, se refroidit vite et se solidifie. Comme, en se solidifiant, une partie des gaz qui prennent naissance dans la masse, est empêchée d'échapper dans l'atmosphère, il se forme dans la matière coulée des vides qui nuisent à sa qualité. Le fer et l'acier présentent surtout ce défaut au moulage. On y a remédié jusqu'à présent par deux procédés : l'un mécanique, l'autre chimique.

Le premier ne s'applique toutefois qu'à l'acier qui, à cet effet, est soumis à une forte pression dans un récipient très résistant. Les gaz se dégagent ainsi forcément de la masse; néanmoins le métal ne présente pas une homogénéité aussi parfaite que celle que l'on peut obtenir par le système Slavianow, et cela parce que le refroidissement est inégal.

Le second procédé, qui s'applique tout aussi bien au fer qu'à l'acier, consiste dans l'addition au métal en fusion d'aluminium, qui est un désoxydant énergique. Ce métal décompose l'oxyde de fer dissous dans la masse en donnant de l'alumine, corps léger qui se sépare facilement du métal. Cet avantage est des plus appréciables, car il prévient mieux que tout autre corps la production de soufflures. L'aluminium, par son affinité pour l'oxygène, empêche en effet la production d'oxyde de carbone par l'action du carbone sur l'oxyde de fer dissous dans le métal. Or, c'est très probablement ce dégagement d'oxyde de carbone qui occasionne in-

directement l'ébullition du métal se refroidissant. En effet, les gaz qui s'échappent ainsi avec bouillonnement de l'acier qui se refroidit, ne sont pas seulement composés d'oxyde de carbone, mais encore et même en majeure partie d'hydrogène. Ce bouillonnement a donc vraisemblablement une cause physique. L'acier liquide renferme plus d'hydrogène dissous qu'il ne peut en contenir une fois solidifié, de sorte que c'est cet excès de gaz qui durant le refroidissement se dégage violemment. On peut donc admettre que dans un bain d'acier sursaturé d'hydrogène dissous, la naissance, au sein de la masse, de bulles d'oxyde de carbone rompt l'équilibre en provoquant le dégagement d'une partie de l'hydrogène.

Pour une cause encore insuffisamment expliquée, l'acier et la fonte traités à l'aluminium deviennent plus fluides.

Les pièces moulées présentent toutefois, même avec l'emploi de l'aluminium, encore des irrégularités de structure, dues comme dans le procédé mécanique, à la trop grande inégalité du refroidissement.

Le procédé Slavianow, déjà exploité sur une assez grande échelle remplace avantageusement les deux précédents.

Ce procédé consiste à maintenir en fusion, au moyen d'un courant électrique, la surface du métal coulé en y promenant une électrode de charbon reliée au pôle négatif d'une dynamo puissante, tandis que le métal fondu est relié à l'autre borne de la machine, de sorte qu'il se produit entre l'électrode de charbon et le métal liquide un arc voltaïque qui empêche ce dernier de se refroidir et par conséquent de se solidifier. Les gaz qui se produisent au sein de la masse métallique montent ainsi à la surface et s'échappent dans l'atmosphère au lieu d'y former des vides. En opérant de cette manière le refroidissement se fait lentement de bas en haut, et donne ainsi au

produit une plus grande homogénéité et une structure parfaite. Il n'est recouvert que d'une fine couche de scories n'atteignant pas 9 à 10 p. 100 de la hauteur totale.

En employant un courant de 800 à 900 ampères sous 70 volts on a pu opérer sur des pièces moulées pesant près d'une tonne et demie.

Le refroidissement des pièces demande de 3 à 9 heures.

Le procédé Hunt, exploité par la *Pittsburgh Reduction Company* pour le moulage des pièces en aluminium, est très simple. En voici quelques détails :

Le moule est muni, en haut et en bas, de deux anneaux de contact, le premier fixe, le second mobile. La manière de procéder est la suivante : On fait passer le courant électrique à travers le moule jusqu'à ce qu'il ait atteint la température de fusion de l'aluminium. Arrivé au degré de chaleur voulu, on coule le métal, puis on remonte successivement l'anneau de contact inférieur de manière à diminuer de plus en plus le circuit à travers le moule et le métal en fusion. On continue ainsi à chauffer la partie supérieure du moule, tandis qu'on en refroidit la partie inférieure au moyen d'air ou d'eau froide. Lorsque les anneaux sont arrivés en contact et le courant interrompu, la pièce est suffisamment froide et solidifiée pour qu'il ne puisse se produire de retrait inégal.

Ce procédé, qui est facile à appliquer et peu coûteux, surtout dans les usines pourvues de force motrice hydraulique, permet d'obtenir des pièces sans défaut, car, comme la solidification du métal progresse lentement de bas en haut, le retrait se produit également dans le même sens.

CHAPITRE XXIV

TRANSFORMATION DU CARBONE EN GRAPHITE

PROCÉDÉ GIRARD ET STREET

Dans le chapitre relatif au procédé Castner pour la préparation des électrodes en charbon de cornue, nous avons déjà dit quelques mots sur la transformation du carbone en graphite. C'est aussi à cette graphitation du carbone qu'il faut attribuer la plus grande conductibilité et la plus grande résistance à la désagrégation des électrodes fabriquées avec des résidus d'électrodes.

Voici maintenant la méthode suivie par MM. Girard et Street pour la transformation du carbone en graphite, méthode qui est entrée dans la pratique industrielle, car on emploie déjà des balais pour dynamos et des électrodes en charbon graphitique qui, dans tous ces emplois, ont donné d'excellents résultats.

En mai 1893, MM. Girard et Street ont pris un brevet pour un système de four électrique continu, permettant de chauffer ou de traiter des substances quelconques par le courant électrique en les faisant circuler dans le four d'une manière continue. Le point essentiel du procédé consiste dans la manière de faire passer dans le four les matières à traiter. Dans les fours électriques, les températures élevées sont localisées dans un espace très restreint, de sorte que les pièces enfournées par les méthodes ordinaires sont chauffées très inégalement, surtout lorsqu'elles sont en matières mauvaises conductrices de la chaleur. Pour arriver à un résultat, il faudrait nécessairement augmenter le nombre de brûleurs électriques dans des limites assez grandes, ce qui donnerait lieu

à une dépense de courant qui ne serait plus en rapport avec le résultat obtenu. La circulation de la matière à travers le four permet, d'autre part, de rendre la production continue.

Nous laissons la parole à M. Street, qui a fait devant la *Société internationale des Electriciens* une conférence des plus intéressantes sur les fours électriques et leur application à la transformation du carbone en graphite :

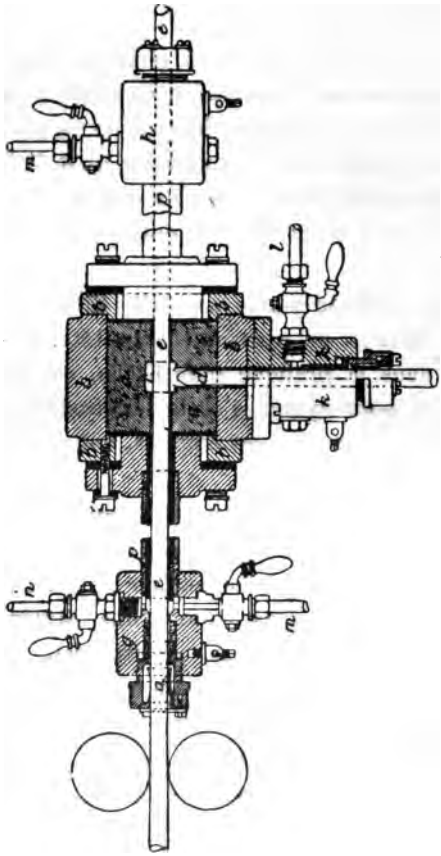


Fig. 131. — Four pour le chauffage des barres, fils, etc.

« La figure 134 montre, partie en coupe, partie en élévation, un four applicable au chauffage des matières solides sous forme de tiges, de barres ou fils.

« Cet appareil est constitué par un bloc en matière réfractaire *a*, en une ou plusieurs parties maintenues par une enveloppe métallique extérieure *b*. Le bloc réfractaire présente dans son centre une cavité c, qui est la chambre de chauffe propre-

ment dite. A cette chambre de chauffe viennent aboutir un orifice recevant un charbon *d* et un couloir ou canal, qui traverse la matière réfractaire de part en part, et dans lequel la barre *e* à soumettre au traitement, est introduite. Cette barre *e* est animée d'un mouvement de translation, qui lui fait traverser le four et la chambre de chauffe avec une vitesse qui doit être fonction de sa masse et de la température à laquelle on désire la porter. La chambre de chauffe proprement dite est constituée par un bloc de charbon en une ou plusieurs pièces suivant les dimensions de l'appareil.

« Dans le modèle représenté sur le dessin, le circuit est constitué par la pièce à chauffer *e* d'une part, et par le charbon *d* d'autre part. L'arc jaillit entre les deux électrodes, se maintient fixe dans l'espace malgré le mouvement de translation de la pièce *e*, et prend naissance successivement sur tous les points d'une génératrice de la pièce à chauffer, portant ces points à une température très élevée.

« On comprend aisément que la vitesse avec laquelle la pièce sera mise en mouvement, commandera la température moyenne qu'atteindra chaque élément de cette pièce.

« Dans le cas où la chauffe doit se produire dans une atmosphère de gaz appropriée, la pièce *e* traverse des presses-étoupes *g* et *h* à leur entrée et à leur sortie du four. Le charbon *d* traverse également un presse-étoupe *k*.

« Des orifices d'entrée et de sortie pour les gaz sont figurés en *l* et *m*. Enfin on voit en *n* une prise pour un manomètre.

« Le courant est amené à la pièce en mouvement au moyen du frotteur *o*.

« La longueur de l'arc entre le charbon *d* et la pièce *e* peut être maintenue constante au moyen de l'un des dispositifs couramment employés dans ce but pour les lampes à arc.

« *La pièce e chemine*, avant son entrée et après sa sortie

du four proprement dit, dans des tubes ou chambres appropriées *p* lui permettant d'être préparée à l'action du four d'une part, par un séjour dans l'atmosphère spéciale qui y est créée et de se refroidir d'autre part, avant de traverser le presse-étoupe à la sortie.

« Le fonctionnement de l'appareil est absolument continu, puisque l'on peut y faire succéder sans interruption les barres ou pièces à traiter.

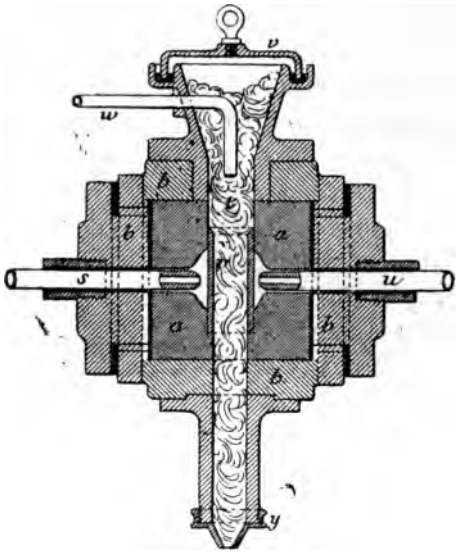


Fig. 135. — Four avec charbon tubulaire servant à la fois de récipient et d'électrode.

« La figure 134 représente le cas où la pièce à chauffer est soumise à l'action d'un seul arc ; mais généralement le four fonctionne avec deux arcs en série, la pièce à chauffer servant d'électrode commune aux deux arcs.

« Le mouvement de translation est imprimé à la pièce ou aux pièces successives à chauffer au moyen de galets d'entraînement actionnés par un moteur électrique.

« Dans le cas où il est désirable de faire passer dans le four des matières pulvérulentes, susceptibles ou non d'entrer en *fusion*, la pièce *e* peut être constituée par un tube. Elle est alors fermée aux deux extrémités et contient la matière à

traiter. Ce cylindre se meut à travers le four de la manière déjà décrite et est constitué par une matière appropriée à la température que la masse est appelée à supporter.

« Au lieu de circuler avec son récipient ou creuset, la matière en traitement peut, au contraire, être mise en mouvement au sein de son enveloppe qui alors demeure fixe. Dans ce cas nous employons la disposition représentée fig. 135, dans laquelle la chambre de chauffe est constituée par un charbon tubulaire *r* qui sert à la fois de récipient et d'électrode pour l'arc.

« La chauffe est alors obtenue au moyen de deux arcs en tension ou au moyen de plusieurs groupes de deux arcs en tension.

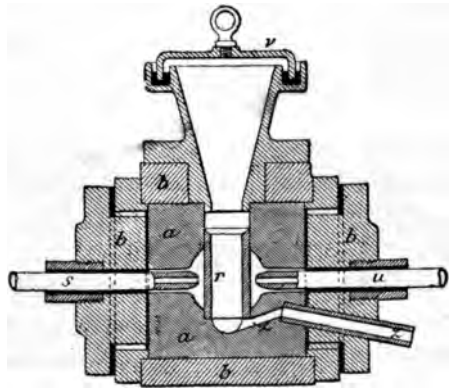


Fig. 136. — Four avec dispositif de coulée.

« Dans le cas où les matières, après leur passage dans la chambre de chauffe ou creuset *r*, sont susceptibles de se présenter à l'état de fusion, nous employons le type de four représenté figure 136. Ce dispositif présente un orifice de coulée *x* aménagé de telle façon que malgré cet orifice, les gaz spéciaux peuvent être maintenus à l'intérieur du four.

« Il est parfois intéressant de répartir d'une façon plus égale l'action de l'arc électrique sur les matières en traitement. Pour arriver à ce résultat, nous faisons tourner l'arc à l'intérieur du four *en déterminant* dans ce four un champ *magnétique convenable*. Supposons, par exemple, qu'il

s'agisse du four pour le traitement des barres, tiges ou fils dont il a été question. La tige ou barre *e* (figure 137), soumise au traitement, passe à travers un ou plusieurs charbons *s* logés dans l'intérieur du four et percés d'un trou concentrique à la tige ou barre *e*.

« L'arc jaillit entre cette barre *e* et le ou les charbons *s* en un point initial, par exemple, en tirant ces derniers dans leur presse-étoupe et les amenant en contact avec la pièce *e*, puis

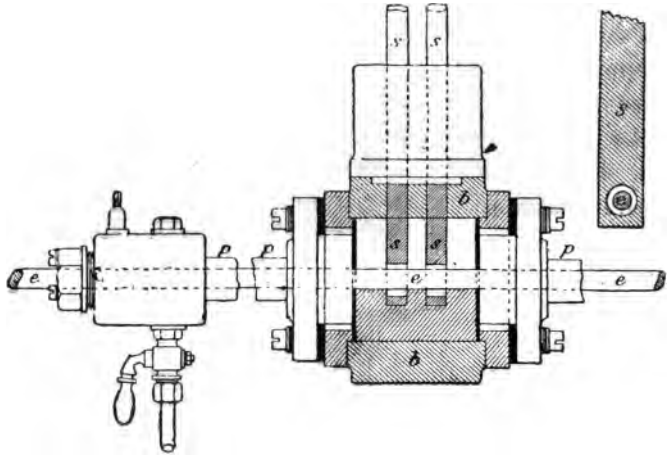


Fig. 137. — Four perfectionné pour le chauffage des barres, fils, etc.

en les repoussant dans leur position normale. L'arc ainsi produit représente un élément de courant.

« Nous déterminons un champ magnétique dont les lignes de forces sont perpendiculaires à cet élément de courant, en entourant le tube extérieur du four d'un enroulement convenable de fil qui sera traversé par un courant électrique. La partie *b* de l'enveloppe métallique du four sera, dans ce cas, en métal non magnétique.

« Sous l'action du champ magnétique ainsi constitué, l'arc

tourne dans un plan perpendiculaire à l'axe de la pièce *e* et vient la toucher en tous les points de sa circonférence.

« La vitesse de rotation de l'arc est fonction de l'intensité du courant qui traverse ce dernier et de l'intensité du champ magnétique constitué à l'intérieur du four au moyen des enroulements extérieurs convenables.

« L'arc tournant s'applique aux différents modèles de fours que nous avons construits.

« La combinaison du mouvement de rotation de l'arc et du mouvement de translation de la pièce à chauffer a pour résultat de faire toucher par l'arc tous les points de la superficie de cette pièce, et d'obtenir ainsi une répartition parfaitement symétrique de la chaleur.

« Les fours électriques que nous avons imaginés ont été créés principalement dans le but de porter à une température extrêmement élevée les charbons artificiels, tels qu'ils sont fabriqués actuellement.

« Un des facteurs les plus importants de cette fabrication est la cuisson des matières crues. Plus la température, à laquelle ces dernières sont portées, est élevée, plus elles acquièrent de valeur. Leur conductibilité augmente avec cette température et l'ensemble de leurs qualités est fonction du degré de cuisson.

« Les expériences que nous avions faites dans cet ordre d'idées nous avaient fait pressentir qu'en portant les charbons à la température dont nous disposions actuellement, nous obtiendrions des résultats nouveaux intéressants.

« Pour réaliser ce programme, nous avons pensé que le moyen le plus efficace et celui qui nous assurerait le meilleur rendement, consistait à faire jaillir l'arc électrique de la surface même du charbon à traiter, ce que nous avons réalisé *au moyen de notre four.*

« Lorsque l'on fait jaillir deux arcs en série de part et d'autre d'une lame ou d'une tige de charbon animée d'un mouvement de translation, si l'intensité du courant est relativement basse, les arcs tracent sur ce charbon deux génératrices qui sont graphitiques.

« La largeur de la trace laissée par l'arc est, sur un charbon de 14 millimètres avec un courant de 40 ampères, d'environ 2 millimètres et la profondeur de la couche transformée d'environ 1 millim. 5. Au fur et à mesure que la température intérieure du four s'accroît, la zone qui est le siège de la transformation se modifie, elle s'élargit sur la périphérie et la pénétration augmente.

« Au bout d'un certain temps, le charbon traité qui présentait à l'endroit touché par l'arc des boursouflements et des excavations, conserve absolument sa forme et, sans changement apparent de cette dernière, est transformé en graphite dans toute sa masse, ou plutôt la densité de transformation est uniformément répartie.

« A partir de ce moment, l'arc n'a plus l'aspect filiforme sous lequel nous sommes habitués à l'observer. Dans le cas où le courant employé est un courant alternatif, les charbons électrodes et le charbon à traiter semblent être le siège d'une volatilisation de carbone sur toute leur surface, ainsi que l'indique l'aspect des extrémités des charbons électrodes et de la surface du charbon transformé.

« Lorsque nous employons des fours à arc tournant au début de l'expérience, et lorsque l'on exagère la vitesse de translation à travers le four des pièces à traiter, ces dernières portent sur leur surface la trace d'une hélice en charbon graphitique. Le pas de cette hélice varie pour une même intensité avec la vitesse du charbon.

« Pour une vitesse convenable, la surface entière est transformée en graphite.

« L'usure des électrodes dans ces fours est extrêmement faible.

« Dans le cas des arcs tournants, les courants employés sont des courants continus, la pièce à traiter étant au pôle positif.

« Cette disposition a l'avantage de mettre l'électrode fixe dans des conditions très favorables au point de vue de la continuité de la marche, sans qu'il soit nécessaire de faire intervenir aucun dispositif de réglage de longueur d'arc.

« Dans le cas du four à défilement des pièces à traiter entre deux électrodes fixes, nous employons de préférence des courants alternatifs. L'usure faible des électrodes permet de faire un réglage à la main toutes les heures seulement.

« Cette usure est de 5 millimètres pour un courant de 300 ampères, et pour des électrodes de 40 millimètres.

« Lorsque le four est au régime, l'allure de l'appareil est d'une régularité parfaite ; l'ampèremètre, intercalé dans le circuit, donne des indications absolument constantes, et le voltmètre, placé aux bornes des électrodes, permet de contrôler les longueurs d'arc avec la plus grande exactitude.

« Les températures obtenues sont telles que nous sommes arrivé à cintrer des lames de charbon, en les soumettant à une pression en bout.

« Pour une même intensité et une même vitesse de translation, la capacité de transformation du carbone en graphite varie avec le mélange qui compose la pièce à transformer.

« Un charbon, fait avec du coke de cornue aggloméré au goudron est, après traitement au four électrique, moins graphité qu'un charbon contenant soit 2 p. 100 de silice, soit 2 p. 100 d'acide borique.

« Du fer porphyrisé, mélangé au coke de cornue dans les *proportions, donne* un résultat analogue.

« La nature du milieu semble avoir peu d'influence sur la capacité de transformation. L'oxyde de carbone, l'azote, le sulfure de carbone donnent des résultats semblables. Avec l'hydrogène seul, il semblerait que la transformation est légèrement surexcitée.

« Lorsque les charbons ont été soumis à cette cuisson, les matières étrangères qu'ils contiennent sont volatilisées ou transformées en carbures, à proportions très élevées de carbone, très difficilement attaquables aux acides.

« Les charbons obtenus par ces procédés jouissent de propriétés nouvelles assez intéressantes.

« Leur conductibilité électrique est augmentée dans la proportion de 1 à 4.

« La conductibilité calorifique varie dans les mêmes proportions.

« Enfin, la résistance à la combustion est très considérablement augmentée, ainsi que celle à l'action des alcalis fondus.

« La densité d'un charbon ordinaire de 14 millimètres a été trouvée avant traitement au four électrique de 1.98.

« Celle du même charbon, après passage au four, était de 2.6. La proportion de carbone, transformée en graphite, était de 85 p. 100.

« La densité d'un charbon de 25 millimètres, après passage au four, a été trouvée de 2.36; la teneur en graphite de 80 p. 100.

« Ces différences tiennent à la valeur du courant mis en jeu et à la vitesse de translation du charbon à travers le four par rapport à la masse à traiter.

« Les propriétés particulières de ces nouveaux charbons permettent de les employer avec avantage comme électrodes pour lampes à arc, comme anodes dans les opérations élec-

trolytiques, et comme balais collecteurs de courant de machines électriques.

« Employés comme charbons négatifs dans les lampes à arc, ils présentent, toutes choses égales d'ailleurs, une usure moitié moins grande que celle des charbons ordinaires.

« Employés comme anodes, ces charbons se comportent d'une manière tout à fait remarquable, tant pour l'électrolyse par voie humide que pour l'électrolyse par voie ignée.

« Dans le cas particulier de l'électrolyse des chlorures métalliques, les résultats obtenus sont parfaits.

« Nous pensons que ces charbons contribueront, dans une large mesure, au développement de l'industrie de l'électrolyse, attendu qu'ils permettraient de faire passer dans la pratique industrielle certains procédés qui jusqu'à présent sont restés dans le domaine du laboratoire.

« La haute conductibilité électrique des charbons électro-graphitiques, leur texture d'une homogénéité parfaite, semblable à celle d'une matière coulée, les recommandaient spécialement à l'attention des électriciens, en vue de leur application aux machines dynamo-électriques, comme balais collecteurs de courants.

« Les balais en charbon ordinaire présentent, d'une manière générale, de grands avantages, parmi lesquels on peut citer les suivants :

« Suppression des étincelles, possibilité de faire marche avant et marche arrière sans changer le calage, conservation des collecteurs en parfait état.

« Les balais en charbons électro-graphitique permettent d'en étendre l'emploi à des machines qui, à cause de leur construction ou de leurs constantes de marche, ne pouvaient recevoir d'autres balais que des balais métalliques. »

Ajoutons pour terminer, que les procédés Girard et Street sont exploités par la Société « Le Carbone », dans ses usines de Levallois-Perret. Ces procédés seront aussi sous peu en exploitation dans une importante usine de la Savoie et à Francfort.

CHAPITRE XXV

LE CARBORUNDUM, LE CORINDON ET LE RUBIS

LA DÉCOUVERTE DU CARBORUNDUM

La découverte du carborundum date de 1890. Elle est due à M. G.-E. Acheson, qui se livrait alors à des recherches sur la production du diamant dans l'usine d'éclairage électrique de Monongahela, en Pensylvanie. Le premier four qui servit à ses expériences se composait simplement d'une bassine en fer brasquée avec du charbon de cornue. Au centre de celle-ci était placé un mélange de charbon de cornue et d'argile qui fut fondu par le courant électrique ; on employait comme électrodes d'une part la bassine de fer et de l'autre un cylindre en charbon de cornue plongeant au milieu du mélange. La fusion de la masse fut suivie d'une violente réaction. Après avoir été maintenu en fusion pendant un certain temps, le mélange fut abandonné jusqu'à complet refroidissement, puis sorti du four, pulvérisé et soigneusement examiné. M. Acheson constata alors la présence de nombreux cristaux bleus, brillants, qui paraissaient très durs. Ces cristaux se trouvaient dans la masse qui entourait directement les électrodes ; mais ils étaient trop petits pour se prêter à des essais, ce qui le décida à poursuivre ses recherches sur une plus grande échelle.

Le four rudimentaire fut remplacé par un four en briques réfractaires mesurant intérieurement 25 centimètres de long sur 10 centimètres de large et de haut. A chaque extrémité du four pénétrait un cylindre de charbon disposé de manière à pouvoir être mû dans le sens de sa longueur, pour permettre de varier *dans la* masse à traiter la distance à faire *parcourir au courant.* Le courant utilisé pour ces essais était

de 100 à 200 ampères, avec une force électro-motrice de 50 volts. Le courant employé étant alternatif, on n'en utilisait par conséquent que l'action thermique.

Ces nouveaux essais permirent à M. Acheson de reconnaître que les cristaux obtenus n'étaient pas des diamants : ils étaient généralement bleus et assez durs pour polir le diamant ; cependant, on remarqua qu'ils étaient très cassants et qu'ils n'avaient d'action sur le diamant que lorsqu'ils étaient réduits en poudre fine. Ne les ayant pas analysés, et supposant qu'ils renfermaient du carbone et de l'alumine, vu les matières employées à leur préparation et leur couleur bleue ou rouge-rubis, M. Acheson leur donna le nom de carborundum [de *carbon* (carbone) et de *corundum* (corindon)]. Peu après, M. Acheson reconnut le rôle qu'y jouait la silice et que c'était elle qui déterminait la qualité et la quantité du carborundum obtenu. Pour s'en rendre compte, il fit de nouvelles expériences avec un mélange de charbon, de silice et de chlorure de sodium. Ce dernier composé était destiné à faciliter la fusion. Le charbon employé était du charbon de cornue provenant de distilleries de pétrole, la silice était du sable de verrerie, le chlorure de sodium était de première qualité. Le mélange se composait de 40 parties de silice, de 40 parties de charbon et de 20 parties de sel. Comme, à cause des brusques changements de résistance intérieure, le four était difficile à conduire, et que le contact entre la matière et les électrodes laissait beaucoup à désirer, on adopta les dispositions suivantes qui sont faciles à comprendre (figure 138).

A, représente les murs du four ; BB, le mélange de charbon, de sable et de sel ; EE, les électrodes en charbon, et D, une âme en charbon pulvérisé. Cette partie D était plus grande aux extrémités qui entouraient les électrodes. Lorsque le four était ainsi chargé, on y faisait passer le courant. Ce dernier

n'était jamais constant. Au début de l'opération, l'intensité était de 40 ampères sous une différence de potentiel d'environ 50 volts. La force électro-motrice restait stationnaire, tandis que l'intensité augmentait rapidement jusqu'à ce qu'elle eût atteint son maximum, c'est-à-dire 200 ampères ; puis la force électromotrice diminuait peu à peu jusqu'à 25 volts, et l'intensité restait à 200 ampères. Ces changements, en ce qui concerne la quantité du courant, proviennent de l'augmentation de température de l'âme du mélange en poudre de charbon, de la fusion du sel et éventuellement de la formation d'une masse noire, mélange de carborundum et de carbone, ayant une haute conductibilité.

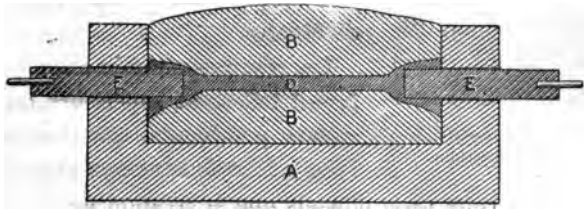


Fig. 138. — Coupe longitudinale du four à carborundum.

La diminution du potentiel était obtenue par les procédés ordinaires de régulation, dans le but de prévenir l'augmentation d'intensité et, par conséquent, la détérioration de la machine dynamo.

La durée d'une opération dans un four ainsi construit est d'environ 4 heures. La matière s'échauffe lentement, puis donne lieu à un dégagement de vapeurs d'oxyde de carbone qui brûlent avec une flamme bleue. Ensuite, on voit apparaître par instants des jets de vapeurs blanches, bientôt suivies par une poussée de chlorure en fusion, formée d'une quantité de *petits cratères*. On continue à faire passer le cou-

rant jusqu'à ce que ces signes extérieurs cessent, que les flammes de l'oxyde de carbone soient colorées en jaune par le sodium, et que la diminution de potentiel n'indique qu'une faible résistance provenant de la formation de cette matière noire dont nous avons parlé.

On arrête le courant, et laisse refroidir lentement le four avant de l'ouvrir. La figure 139 montre une coupe d'un four ouvert. A, représente les murs du four ; B, le mélange de charbon, de sable et de sel formant maintenant une masse solide due à la fusion du sel ; D, l'âme en charbon ; G, C et W, quelques zones du mélange originel transformé en substances de compositions différentes.

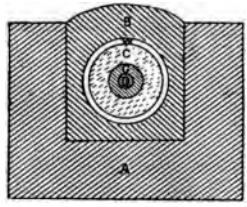


Fig. 139. — Coupe latérale du four à carborudum.

Les résultats obtenus avec la silice furent tellement supérieurs aux résultats précédents, que l'emploi de l'argile fut définitivement abandonné. C'est après cette série d'essais que la création de la *Carborundum Company* fut décidée.

Avant de parler de l'installation de cette compagnie, nous reproduirons quelques études et analyses faites par son chimiste, M. Mühlhæuser.

ÉTUDE ET ANALYSE DES DIVERS ÉCHANTILLONS DE CARBORUNDUM

Un échantillon de carborundum préparé avec de l'argile, du charbon et du sel, présentait à l'œil une teinte d'un bleu noir. Au microscope, il montrait des cristaux diversement *colorés*. Les uns étaient jaune-vert, d'autres noirs ou blancs, *mais* les cristaux bleus étaient en plus grand nombre. L'analyse a fourni les résultats suivants :

Si	60,51	pour cent.
C	30,09	—
Al^2O^3	4,78	—
CaO	0,17	—
MgO	0,18	—
O	4,27	—

Un autre échantillon de carborundum préparé avec du charbon, du sable et du sel a donné à l'analyse :

Si	69,19	pour cent.
Ci	29,71	—
Al^2O^3 et Fe^2O^3	0,39	—
CaO	0,19	—
MgO	0,06	—
O	0,47	—

Le produit analysé est donc un carbure de silicium répondant à la formule SiC. Les autres éléments s'y trouvent à l'état d'impuretés.

La grande difficulté qu'offre le carbone à la combustion nécessite la réduction en poudre impalpable des échantillons à soumettre à l'analyse. Le carborundum finement pulvérisé est mis en suspension dans l'eau, où on le sépare par dépôt en différents degrés de finesse. Les particules les plus grosses et par conséquent les plus lourdes, tombent les premières sur le fond du récipient, et peuvent ainsi être séparées des plus fines qui restent beaucoup plus longtemps en suspension. Lorsque les plus lourdes sont déposées, il suffit de décanter l'eau surnageante dans un autre vase et d'y laisser à leur tour déposer les particules fines. Le degré de finesse de la poudre obtenue sera représenté par le nombre de minutes pendant lesquelles elle est restée dans le premier récipient.

Les analyses suivantes montrent les différences de cons-

titution des diverses poudres de carborundum ainsi séparées :

	Carbone en 0/0.
Cristaux de carborundum....	24,82
Une minute.....	25,08
Deux minutes.....	27,06
Trois minutes.....	28,04
Quatre minutes.....	29,71

STRUCTURE ET COMPOSITION DE LA MASSE OBTENUE AU FOUR ÉLECTRIQUE

Dans la figure 139, D représente le passage du courant, l'âme en charbon qui réunit les deux électrodes en formant la résistance qui transforme l'énergie électrique en chaleur. Cette partie ne subit qu'un léger changement pendant le passage du courant ; il y a épuration et transformation du carbone en graphite. G indique une enveloppe en matière noire brillante qui entoure la partie D. Elle se compose d'une agglomération de cristaux. L'âme en charbon est principalement entourée de carbone pur ; quant aux parties les plus éloignées, elles sont plus ou moins riches en carborundum. Un échantillon de ces dernières a donné à l'analyse les résultats suivants :

Carbone libre.....	66,29 pour cent.
Carborundum.....	33,71 —

Le carbone libre présente toutes les propriétés du graphite ; quant au carborundum trouvé dans cette zone, il se compose de :

C.....	30,49 pour cent
Si.....	68,26 —
Fe^2O^3.....	0,77 —
CaO.....	0,48 —

C représente la zone principale de la réaction, celle du carborundum qui entoure la zone du graphite. Les cristaux sont groupés radialement à l'axe de l'âme D, à laquelle ils forment une seconde enveloppe d'un vert clair. Ces cristaux ont donné à l'analyse :

Si	62,70	pour cent.
C	36,26	—
Fe^2O^3 et Al^2O^3	0,93	—
MgO	0,11	—

Pour purifier le carbure de silicium et en éliminer le fer, l'alumine et la magnésie, on lui fait subir l'opération suivante : On le traite d'abord par l'acide chlorhydrique, puis par une dissolution de soude caustique ; la poudre ainsi obtenue est ensuite chauffée pendant environ une heure dans un tube à combustion traversé par un courant d'oxygène. Après combustion du carbone libre, et peut-être d'une petite quantité de carbone combiné, il ne reste plus que du carbure de silicium et des traces de silice, de magnésie, de fer et d'alumine. En traitant finalement ce produit par de l'acide fluorhydrique, on obtient du carbure de silicium presque pur.

Voici du reste l'analyse d'un échantillon de carborundum purifié de cette manière :

Si	69,10	pour cent.
C	30,20	—
Al^2O^3 et Fe^2O^3	0,49	
CaO	0,15	

Ce composé répond assez exactement à la formule SiC qui correspond à 70 0/0 de silicium et 30 0/0 de carbone.

Lorsqu'on prépare le carborundum avec du carbone pur et de l'acide silicique pur, les cristaux obtenus sont blancs, tandis que si l'on se sert de matières premières contenant du fer, ils sont colorés en jaune-vert.

Les cristaux de carbure de silicium ne se dissolvent ni dans l'acide fluorhydrique, ni dans aucun autre acide. Ils ne sont que très légèrement attaqués par les alcalis et les carbonates alcalins en dissolution ; mais ils sont décomposés par les alcalis et les carbonates alcalins en fusion. Dans ce dernier cas, le carbone se sépare et le silicium est transformé en acide silicique. La masse entière devient noire, et après quelque temps, le carbone mis en liberté entre en combustion.

Le carborundum réduit en poudre fine flotte dans l'eau et y reste en suspension pendant un temps même fort long ; mais si l'on ajoute un acide ou un sel, il se précipite immédiatement.

Dans la figure 139, W représente une masse blanche ou grise-verdâtre qui entoure la zone du carborundum cristallisé. Cette masse se compose de petits grains de la grosseur du sable employé. Ces grains, très tendres et faciles à réduire en poudre fine, renferment aussi du carborundum et sont traités de la même manière. La poudre obtenue après purification contenait :

C	27,93	pour cent.
Si	65,42	—
Fe^2O^3 et Al^2O^3	5,09	—
CaO	0,33	—
MgO	0,21	—

Elle se compose donc principalement de carbure de silicium, mais celui-ci est différent du carbure provenant de la zone C, car il est amorphe, tendre, et n'a aucune des propriétés du premier. En effet, il a été obtenu à une température moins élevée, puisqu'il se trouve à une certaine distance du centre du four.

B indique le mélange de sel, de sable et de charbon le moins attaqué, qui entoure les zones déjà étudiées. Un

échantillon de la partie supérieure de cette masse a donné à l'analyse :

Sels solubles dans l'eau.....	11,19	pour cent.
Carbone libre.....	32,96	—
Sels insolubles dans l'eau.....	55,85	—

L'analyse des sels solubles dans l'eau a donné :

P_2O^5.....	0,02	pour cent.
SO^3.....	2,43	—
MgO.....	0,04	—
CaO.....	0,19	—
Al^2O^3.....	0,04	—
Fe^2O^3.....	0,71	—
NaCl.....	96,57	—

La partie insoluble se composait de :

SiO^2.....	94,28	pour cent.
Fe^2O^3.....	1,75	—
Al^2O^3.....	4,24	—
CaO.....	0,21	—
MgO.....	0,14	—

INSTALLATION DE LA « CARBORUNDUM COMPANY »

Le carborundum fut d'abord préparé industriellement même sur une assez grande échelle, dans l'usine de Monongahela ; mais, en octobre 1895, on installa une usine beaucoup plus importante, disposant de 1.000 chevaux de force. Nous croyons intéresser nos lecteurs en donnant un court aperçu sur cette nouvelle installation.

L'usine de la *Carborundum Company* est située sur un des terrains de la *Niagara-Improvement Company*, c'est-à-dire, à quelques centaines de mètres des forces motrices du Niagara. Les divers bâtiments de la Compagnie sont disposés de manière à permettre un travail très économique. Les ma-

gasins destinés aux matières premières sont reliés à la Niagara Junction RR par une voie particulière pour le transport des matières premières qui consistent : en coke préparé avec du charbon bitumineux de la Pensylvanie, en sable blanc de l'Ohio, en sel provenant des salines de l'Etat de New-York, et enfin, en sciure de bois provenant des scieries de Tonawanda. A côté des magasins sont disposés les appareils de broyage, les cribles et les malaxeurs.

Le coke est déchargé directement dans un broyeur, où il est réduit en poudre ; il est ensuite soumis à un criblage qui le classe par grosseurs en plusieurs catégories, que l'on conserve séparément en magasin. Ainsi préparé, le coke est mélangé, en proportion déterminée, avec des quantités exactement mesurées de sable, de sciure et de sel ; puis le mélange obtenu est emmagasiné dans des réserves préparées dans ce but. Toutes ces opérations sont exécutées automatiquement, de sorte que les dépenses en main-d'œuvre sont réduites au minimum.

Le mélange est alors prêt à être traité aux fours électriques, qui sont placés dans un autre corps de bâtiment. Ces fours, simplement construits en briques, sans ciment, ni mortier, ni autre matière destinée à lier ces dernières, sont au nombre de dix, placés sur deux lignes. Ils mesurent 4^m50 de longueur, sur 2^m10 de largueur et de hauteur. Au centre des deux extrémités de chaque four se trouve une forte plaque en bronze. Ces deux plaques sont reliées par quatre conducteurs métalliques flexibles à des barres en cuivre massif qui s'étendent sous le plancher le long de la rangée de fours. Sur les faces des plaques de bronze tournées vers le centre du four sont fixés 120 charbons (60 par plaque), mesurant 0^m075 de diamètre et 0^m30 à 0^m35 de longueur, et sont disposés de manière à pénétrer jusqu'au centre du four. Le mélange est

chargé dans l'espace rectangulaire du four, en disposant toutefois au centre de la masse une âme (cylindre) en coke pulvérisé de 0m50 de diamètre, qui relie les charbons du pôle positif avec ceux du pôle négatif. La charge d'un four de la dimension indiquée est de 10 tonnes. Chargé, comme nous venons de l'expliquer, le four est prêt à recevoir le courant électrique. Celui-ci vient d'un bâtiment situé tout auprès et tout spécialement construit pour les transformateurs chargés de réduire en courant à basse tension le courant à haut voltage envoyé par les dynamos des forces motrices du Niagara.

Dans la même construction se trouve le régulateur du courant envoyé au four. Quand un four est prêt, que les jonctions sont faites et qu'on en a donné le signal, on lance un courant de près de 1.000 chevaux électriques que l'on maintient pendant 24 heures dans le cylindre en fragments de coke qui traverse le four d'une extrémité à l'autre.

Deux heures après la mise en marche, des gaz commencent à s'échapper entre les briques des parois du four. Ces gaz, s'enflamment et brûlent avec une flamme bleue. Peu à peu, la température des murs et du dessus de la masse augmente, et après 12 heures le contenu du four est entièrement rouge. Après 24 heures, ou avant, si la personne chargée du travail le juge nécessaire, on arrête le courant, on détache les câbles flexibles des plaques de bronze et on les attache aux deux plaques du four suivant, déjà chargé, auquel on fait subir la même opération. Lorsque le premier four est suffisamment refroidi, on procède à son ouverture en enlevant le mur d'une des extrémités, ce qui permet de se rendre immédiatement compte du résultat obtenu. On trouve au centre le cylindre de coke dans la même position, mais il est exempt de ma-

tières étrangères qui ont été volatilisées. Il a perdu un quart de son poids et est maintenant transformé en carbone pur. La différence de poids représente les impuretés volatilisées. Dans la masse on peut constater la présence de grains bien définis de graphite qui montrent jusqu'à quel point s'élève la température au passage du courant.

Le cylindre de charbon est entouré d'une belle masse cristalline, dont les cristaux sont groupés, ainsi que nous l'avons déjà dit, suivant les rayons du cylindre. Ceux qui se trouvent directement contre ce dernier sont très resserrés et forment une agglomération compacte. Au-dessus, la structure est moins resserrée, et plus on s'éloigne du centre, plus les cristaux diminuent de grandeur. A 0^m35 environ, toute cristallisation a disparu pour faire place à une matière noire formée du mélange primitif qui s'est cimenté par suite de la fusion du sel qu'il renfermait. Toute la masse comprise entre le cylindre central et cette matière noire est donc du carbure de silicium plus ou moins pur.

La quantité de carborundum obtenue dans chaque four est de deux tonnes. Le produit est broyé entre des cylindres de fer de manière à désagréger les cristaux, et la poudre est lavée à l'eau et aux acides pour en enlever les matières solubles qui la souillent. Elle est ensuite séchée et classée, au moyen de tamis, suivant la grosseur des grains. L'opération est terminée et le carborundum est prêt à être livré au commerce. Une partie en est envoyée à l'usine de Monongahela, où elle sert à la confection de meules à polir et autres objets de ce genre.

La *Carborundum Company* a mis en marche cette année une petite usine disposant d'environ 100 chevaux, installée sur la rive canadienne du Niagara, dans le but de maintenir

ses droits au brevet canadien. Elle créera sous peu en Allemagne une usine qui disposera d'un millier de chevaux.

Il s'est créé en outre, dans plusieurs pays, quelques petites usines qui opèrent d'une façon similaire.

CORINDON ET RUBIS ARTIFICIEL (1)

Il nous faut maintenant dire quelques mots du corindon artificiel qui est destiné à servir en partie aux mêmes usages que le carborundum. On prépare depuis assez longtemps à l'usine de Froges du corindon par le procédé Werlein. Tous les procédés de fabrication du corindon consistent à fondre simplement de l'alumine anhydre dans le creuset d'un four électrique ; aussi, décrirons-nous de préférence ici le procédé Gin et Leleux, destiné, d'après ses auteurs, à fabriquer en même temps du corindon et du rubis.

Il consiste à porter à la température de l'arc électrique, un mélange en proportions convenables d'alumine anhydre et de sesquioxyde de chrôme ; on obtient les meilleurs résultats avec un mélange de 97 p. 100 d'alumine et 3 p. 100 de sesquioxyde de chrôme. Les deux corps se combinent sous l'influence de la chaleur, pour donner un produit qui, après refroidissement, se présente sous forme de masse caverneuse confusément cristallisée. Les parois des cavernes sont tapissées de cristaux lamellaires, de rubis roses et violacés ; le reste de la masse est formé de cristaux verts enchevêtrés.

En prolongeant le chauffage électrique, la masse fondue d'alumine et de chromite d'alumine est vaporisée et c'est en agissant sur cette vapeur que l'on produit le rubis sous forme de gros cristaux rhomboédriques.

A cet effet, le four, où s'opèrent la fusion et la volatilisation, est muni d'une ouverture dans laquelle s'engage un tube en

(1) *D'après L'Industrie électro-chimique* (Août 1897).

matière réfractaire, qui débouche dans une chambre de condensation en forme de moufle, chauffée extérieurement par un foyer spécial à une température aussi voisine que possible de 1.500°. Les vapeurs émises par la masse de liquide contenue dans le creuset du four viennent se sublimer sur les parois du tube et de la chambre. On n'obtient ainsi que des poussières microscopiques et si l'on veut produire de gros cristaux, il convient de faire intervenir une action minéralisatrice.

Un premier moyen consiste à faire arriver dans l'axe du tube, sous faible pression, un mélange d'air humide et d'acide chlorhydrique, qui provoque la formation de gros cristaux roses sur les parois du tube.

On peut aussi procéder de la manière suivante : on fait arriver dans l'axe du tube un courant d'air humide, en même temps que dans le creuset du four on projette à intervalles rapprochés de petites quantités de fluorure d'aluminium ou de cryolithe qui sont immédiatement volatilisées.

Sous l'influence de la vapeur d'eau, le fluorure gazeux est décomposé, il se produit de l'acide fluorhydrique ; en même temps l'alumine et le chromite d'aluminium cristallisent en cristaux roses rhomboédriques qui viennent tapisser les parois du tube et dont le volume va sans cesse en s'accroissant, si l'opération est bien conduite.

Le four doit être à foyers multiples : l'un des foyers est destiné à fondre la matière, tandis que l'autre doit la volatiliser.

L'emploi de courants alternatifs est plus avantageux que celui de courants continus. Avec ces derniers la matière en contact avec le premier foyer est électrolysée et il y a libération de chrôme que l'on retrouve à l'état de culots métalliques.

Quand on arrête l'opération, il reste dans le creuset du four

électrique une scorie de corindon cristallisé, qui n'a pas de valeur comme pierre précieuse, car tous les cristaux en sont confusément enchevêtrés et généralement mal colorés. Mais cette scorie a une grande valeur comme matière dure susceptible d'être substituée à l'émeri dans ses usages industriels.

La production du rubis en gros cristaux étant une opération longue et coûteuse, MM. Gin et Leleux ont imaginé de pratiquer à intervalles fixes des coulées de corindon liquide, en remplaçant la masse ainsi détournée de sa destination par du mélange nouveau.

La valeur de la matière dure ainsi obtenue compense, et bien au-delà, les dépenses faites pour la volatilisation de la partie qui doit cristalliser par sublimation.

On peut s'arranger pour que la fabrication de la matière dure soit l'objet principal des opérations, la production des rubis n'étant que l'accessoire.

MM. Gin et Leleux revendiquent dans leur brevet le procédé que nous venons de décrire, et consistant :

1° Pour la production du rubis artificiel : en la combinaison d'un mélange de 97 parties d'alumine et 3 parties de sesquioxyde de chrôme, effectuée au four électrique, en provoquant la volatilisation de la masse combinée et la sublimation des vapeurs de rubis sur les parois d'un tube et d'une chambre de sublimation chauffée à 1.500°, en faisant intervenir l'air humide et l'acide chlorhydrique, ou l'air humide et un fluorure ;

2° Pour la production simultanée de rubis artificiel et de corindon cristallisé propre aux usages industriels : en les opérations qui viennent d'être décrites, combinées avec l'évacuation régulièrement provoquée des scories génératrices des vapeurs de rubis, les dites scories ainsi que la poudre fine

recueillie dans la chambre de condensation étant destinées à être employées comme corps durs pour le polissage ou la fabrication de meules, et généralement de tous produits industriels pour lesquels on emploie communément l'émeri.

CHAPITRE XXVI

LE CARBURE DE CALCIUM

OBSERVATIONS PRÉLIMINAIRES

La préparation du carbure de calcium est due aux savantes recherches entreprises dès 1888 par M. Thomas E. Wilson, de la fabrique d'aluminium de Spray (Caroline du Nord). M. Wilson avait reconnu qu'en portant à une haute température dans un four électrique un mélange de chaux et de charbon, on obtenait du carbure de calcium, produit ayant pour formule CaC^2. Or, ce dernier mis en présence de l'eau, se décompose en donnant une quantité considérable d'acétylène, d'après la formule :

$$CaC^2 + 2\ H^2O = Ca\ (OH)^2 + C^2H^2.$$

Comme l'acétylène brûle avec une flamme douée d'un pouvoir éclairant considérable, M. Wilson avait donc trouvé ainsi le moyen de produire un gaz éclairant économique.

Les premiers essais vraiment industriels de fabrication du carbure de calcium, furent faits avec une dynamo de la *Wilson Aluminium Company*, fournissant un courant de 2.000 ampères sous 35 volts, ce qui représente une puissance d'environ 100 chevaux-vapeur. Au début, M. Wilson employait un mélange bien homogène de chaux pulvérisée et de goudron que l'on chauffait préalablement jusqu'à siccité avant de le traiter au four.

Ce mélange, trop coûteux, fut dans la suite remplacé par une mixture beaucoup plus économique, consistant en une partie de chaux et une partie de charbon. Le carbure de calcium obtenu représentait le tiers en poids du mélange primitif.

Le carbure de calcium se produit à la température élevée à laquelle est porté le mélange suivant la formule :

$$CaO + 3\ C = CaC^2 + CO.$$

Cette réaction nous indique qu'il faut trois atomes de carbone, dont deux se combinent au calcium de la chaux pour produire le carbure de calcium, tandis que le troisième se combine avec l'oxygène de la chaux pour former de l'oxyde de carbone qui brûle en se dégageant du four.

Pour produire une tonne de carbure de calcium, il faudrait théoriquement 875 kilogrammes de chaux et 562,5 kilogrammes de carbone. Dans la pratique, il est nécessaire de prendre une proportion plus considérable de carbone, car suivant la nature du charbon employé, une notable partie en est brûlée. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec un mélange de 100 parties de chaux et de 60 à 70 parties de coke.

Depuis la découverte de M. Wilson, de nombreuses usines se sont créées ; d'un autre côté les fabriques d'aluminium ont entrepris concurremment avec l'extraction de ce métal la préparation du carbure.

Ces dernières n'ont pas eu de tâtonnements à faire au sujet de la construction des fours et des électrodes, et elles avaient sous la main un personnel habitué à la surveillance et à la conduite des fours électriques. Les deux plus grandes fabriques de carbure en marche actuellement sont, croyons-nous, celle de la *Electro-Gas Company of U. S. A.*, à Niagara-Falls, qui a loué 5,000 chevaux de force à la *Niagara-Falls Hydraulic Power and Manufacturing C°*. La force utilisée actuellement est de 1.000 chevaux ; et celle de la *Société Industrielle du Valais*, à Vernayaz (Suisse). Cette usine dispose d'une force hydraulique minima de 3.000 che-

vaux et d'une force maxima de 6.000 chevaux, de sorte qu'en admettant un rendement de 4 kilog. de carbure par cheval et par jour, elle pourrait produire un minimum de 12 tonnes et un maximum de 24 tonnes de carbure de calcium par jour.

La marche suivie dans toutes les usines de carbure est la même, à peu de chose près. Nous décrirons la manière de procéder suivie à l'usine de Froges ; la marche qui a été suivie à l'usine de Spray et celle qui l'est encore à l'usine de Niagara-Falls.

LA FABRICATION DU CARBURE DE CALCIUM A L'USINE DE FROGES

Les fours en usage à l'usine de Froges pour la préparation du carbure de calcium, sont ceux qui y servaient à la fabrication de l'aluminium avant la création de l'usine de Saint-Michel-de-Maurienne. En voici une description sommaire :

Le four, proprement dit, est constitué par une cuve de fonte, en forme de parallélipipède de $1^m80 \times 1^m50 \times 1^m50$, munie d'un épais revêtement intérieur formé de blocs de charbon de cornue. Cette cuve, qui est portée par quatre petites roues massives en fer, est munie à sa partie inférieure d'un assez large trou de coulée destiné à l'évacuation du carbure de calcium en fusion. Sur la paroi d'arrière de la cuve sont fixés, au moyen de boulons, les conducteurs négatifs, de sorte que la masse du four constitue l'électrode négative. L'anode en charbon de cornue qui plonge dans la cuve mesure vingt centimètres de côté. Son extrémité supérieure est serrée par des griffes auxquelles sont fixés les conducteurs positifs. Cette mâchoire à griffes est suspendue à l'extrémité inférieure d'une tige filetée qui traverse la barre horizontale d'une potence. Cette tige filetée peut être mue par un système d'engrenage commandé par une roue à main, de sorte que l'on peut *élever ou abaisser* l'anode à volonté.

La marche de l'opération est la suivante : On jette sur le fond de la cuve quelques pelletées du mélange de chaux et de coke, puis, on abaisse l'anode de manière à former l'arc entre son extrémité et la matière à transformer, puis on continue à remplir la cuve. L'ouvrier en charge du four règle la hauteur de l'anode d'après les indications d'un voltmètre et d'un ampèremètre ; il suit la marche de la réaction d'après la couleur et la grandeur de la flamme qui s'échappe du creuset. Cet ouvrier est garanti contre le rayonnement du four par un écran de mica.

Lorsque l'opération est terminée, des ouvriers débouchent le trou de coulée et font tomber le carbure de calcium qui est reçu dans des caisses de fer, pendant qu'un ouvrier recommence à charger la cuve. Le courant n'est pas interrompu, de sorte que la marche du four est continue, quoique l'on procède par charges et coulées successives. Cette manière d'opérer est pareillement suivie à l'usine de Saint-Michel, à la fabrique d'aluminium de Neuhausen et dans quelques petites usines de carbure de calcium.

LA FABRICATION DU CARBURE DE CALCIUM A L'USINE DE SPRAY

Le matériel de l'usine de Spray comprenait une turbine de 300 chevaux, deux dynamos, deux concasseurs pour le coke et la chaux, un malaxeur et deux fours électriques. Les générateurs électriques étaient des alternateurs Thomson-Houston, à 14 pôles, fournissant 160 kilowatts avec une vitesse angulaire de 1.070 tours à la minute et donnant en pleine charge un maximum de tension effective de 455 volts. Ces alternateurs sont excités par des dynamos Thomson-Houston donnant 18 ampères sous 110 volts. Ces excitatrices sont actionnées par des courroies montées sur des poulies calées sur les arbres mêmes des alternateurs. Les deux fours électriques

construits l'un à côté de l'autre formaient un même massif de maçonnerie. La base intérieure de chaque four mesurait 0m91 sur 0m75, elle était formée par le fond d'une cuve en fer, placée sur un truc monté sur quatre roues en fer.

A la partie inférieure de chaque four était aménagée une voûte fermée par une porte de fer. Cette voûte était destinée au passage du wagonnet qui formait en même temps le creuset et une des électrodes. La partie du four au-dessus de la voûte, élevée de 2m50, formait une cheminée ouverte sur une de ses faces et au centre de laquelle était suspendue l'électrode mobile. Des canaux fortement inclinés, aménagés dans les parois de la partie supérieure du four, permettaient de jeter du mélange de chaux et de coke dans le creuset. Le fond de ce dernier était garni d'une épaisse couche en aggloméré de charbon. Les morceaux de charbon qui restaient de l'électrode supérieure servaient généralement à ce garnissage. L'électrode mobile était formée d'un groupe de 6 charbons de 0m30 sur 0m20, et de 0m90 de longueur. Ces charbons sont placés côte à côte dans une enveloppe en tôle et réunis entre eux au moyen d'un mélange de coke en poudre et de goudron. L'enveloppe de tôle n'est pas aussi longue que les charbons, qui doivent dépasser de 0m10 environ.

L'électrode ainsi préparée est recuite dans un four ou entourée pendant un certain temps de mélange non converti que l'on vient de sortir du four. L'enveloppe de tôle est attachée au moyen de fil de fer à la mâchoire du porte-électrode. Dans un four ouvert, elle dure aussi longtemps que les charbons. Une des extrémités de cette électrode était serrée dans une mâchoire en métal fixée à une tige de cuivre traversant le couvercle du four et reliée à une chaîne passant sur une poulie suspendue au-dessus. L'extrémité de cette chaîne s'enroulait sur un tambour actionné par un volant placé près des

appareils de mesure, à portée de l'ouvrier en charge du four. Cet ouvrier pouvait donc suivant les besoins, et par l'entremise de ce volant, abaisser ou élever l'électrode.

Le coke et la chaux vive étaient réduits en poudre entre les cylindres pulvérisateurs.

Le coke était ensuite passé dans un tamis ayant 8 à 9 mailles au centimètre carré, et la chaux à travers un crible ayant 4 à 5 trous au centimètre. Les matières premières ainsi réduites au degré de finesse voulu, étaient jetées en proportions convenables dans le malaxeur.

Les proportions sont généralement de 100 parties de chaux et de 60 à 70 parties de coke. Du malaxeur, le mélange était porté près des fours électriques, pour la mise en marche desquels on procède de la manière suivante. On établit l'arc entre les deux électrodes en abaissant l'électrode supérieure, puis on jette quelques pelletées de mélange dans le creuset. Le mélange qui est directement sous l'électrode est rapidement transformé en carbure, dont on augmente continuellement la masse en ajoutant de nouvelles charges de mélange et en remontant au fur et à mesure l'électrode mobile, de manière à toujours maintenir l'arc. Ce dernier mesure 7 à 8 centimètres de longueur.

Au début de l'opération, la tension et l'intensité du courant sont sujets à de fortes variations; mais ils deviennent presque stationnaires au bout de 10 à 15 minutes. Les flammes d'oxyde de carbure qui s'échappent du creuset sont colorées en jaune rougeâtre par le calcium. Elles entourent presqu'entièrement l'électrode mobile et en activent la destruction. On remédiait plus ou moins à cet inconvénient par une énergique ventilation. L'ouvrier en charge du four maintenait l'arc en *se guidant* sur les indications de l'ampèremètre et du voltmètre. L'opération était terminée lorsque la tige de cuivre

de l'électrode était arrivée à bout de course ; on cessait alors d'ajouter du mélange, mais en maintenant le courant jusqu'à complète transformation de la dernière charge. Le courant était ensuite envoyé à l'autre four pendant que le premier était remis en état.

La cuve était sortie du four et le carbure, après refroidissement, suffisant en était enlevé. Le bloc de carbure produit est toujours recouvert d'une épaisse couche de mélange non converti. La quantité de mélange qui n'a pas été transformée en carbure varie de 50 à 70 pour cent de la charge entière. Ce mélange était réutilisé pour une opération suivante, après addition d'une certaine quantité de charbon de bois destinée à compenser le coke brûlé. En pleine marche, la tension était de 100 volts et l'intensité de 1.600 ampères. Le prix du coke était de 22 fr. 75 la tonne, et celui de la chaux de 31 fr. 15 la tonne. Le cheval-an revenait à 25 fr. Le prix de revient de la tonne de carbure aurait été de 184 fr. 85 si les fours avaient marché sans interruption pendant les 365 jours de l'année et 24 heures par jour. La production de l'usine était de 900 kilos par jour.

Cette installation n'avait été faite que dans un but d'expérimentation. Nos lecteurs trouveront plus loin quelques résultats, soigneusement contrôlés, d'expériences faites pour l'*Electro-Gas Company*.

LA FABRICATION DU CARBURE DE CALCIUM A L'USINE DE NIAGARA-FALLS

Les fours en service à l'usine de l'*Electro-Gas Company*, à Niagara-Falls, ressemblent beaucoup à ceux que nous avons décrits en parlant de l'usine de Spray. Le fond du four, c'est-à-dire le creuset, est constitué par une cuve en fer de forme rectangulaire, portée par un truc monté sur quatre roues et

roulant sur des rails. Le fond de cette cuve est recouvert d'une garniture de coke de 10 à 20 centimètres d'épaisseur. Le mélange de coke et de chaux est introduit dans la cuve par charges successives par des canaux aménagés dans la paroi du four et qui ont une largeur égale à celle de la cuve. Dans ces canaux tournent des roues à ailettes qui s'étendent sur toute leur largeur et font l'office de distributeurs. Plus leur mouvement est rapide, plus la quantité de mélange qui tombe dans le creuset est élevée.

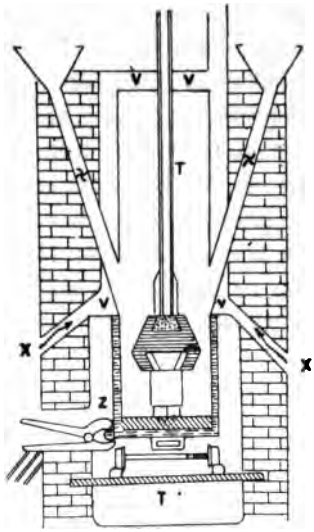


Fig. 140 — Coupe latérale d'un four de l'usine de Niagara-Falls.

Le wagonnet est fixé à une barre de fer qui traverse le mur postérieur du four et reçoit un mouvement continu de va-et-vient dont l'amplitude est de 5 centimètres. Le wagonnet roule ainsi en avant, puis en arrière, environ 20 fois à la minute, et chaque fois qu'il part ou s'arrête, il reçoit une légère secousse qui est suffisante pour opérer la réunion et le tassement du carbure produit et amener la matière en contact avec l'électrode. Pour la mise en marche du four on procède de la manière suivante :

Le wagonnet étant mis en place et la cuve reliée au conducteur électrique, on ferme les portes E et Z. On abaisse l'électrode A de manière à former l'arc avec la garniture de charbon du fond de la cuve dans laquelle on fait tomber du mélange de coke et de chaux. La porte supérieure D est maintenue

ouverte jusqu'à ce que l'air du four ait entièrement été remplacé par de l'oxyde de carbone qui se forme pendant la réaction. Le moment de la fermer est arrivé lorsque la flamme qui s'élève du creuset commence à y passer. Les gaz s'échappent alors par la cheminée C, qui commence juste au-dessus de la cuve. L'emploi de cette porte est destiné à prévenir les explosions que peuvent occasionner les mélanges d'air et d'oxyde de carbone. Le four est donc dès ce moment entièrement fermé.

Le porte-électrode et la tige T à laquelle il est attaché ne se trouvent donc pas enveloppés de gaz chauds et se détériorent, par conséquent, moins rapidement. La partie supérieure du four est, en outre, refroidie par une chambre à air V, qui est continuellement parcourue par un courant d'air. Ce dernier entre par les ouvertures X et ressort par une cheminée.

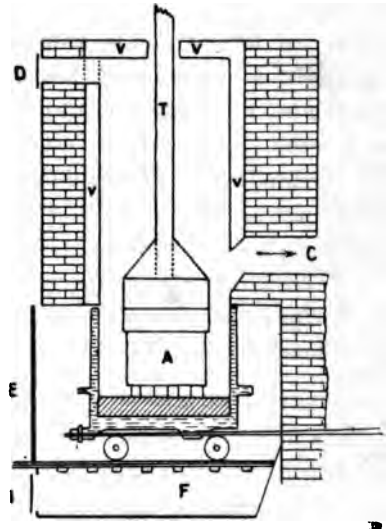


Fig. 141. — Coupe longitudinale d'un four de l'usine de Niagara-Falls.

Au fur et à mesure que le mélange de chaux et de coke tombe dans le creuset et que le carbure se forme, on élève l'électrode A. Lorsque le creuset est rempli, l'électrode est complètement soulevée au-dessus de ses bords. On interrompt alors le courant, on ouvre la porte C et on retire le wagonnet que l'on remplace aussitôt par un autre, et l'opération recommence.

Lorsque le contenu de la cuve est assez refroidi, ce qui demande 6 à 12 heures, la cuve est basculée sur ses tourillons et son contenu jeté sur une grille de fer qui retient le carbure, tandis que le mélange non converti qui est en poudre tombe au-dessous dans une pièce où il est recueilli pour être additionné de charbon et repassé au four. L'électrode A est construite comme celle que nous avons décrite en parlant de l'usine de Spray.

Elle est formée par le groupement de plusieurs blocs en aggloméré à base de coke. Elle diminue de 0^m0125 à 0^m0250 par heure. Elle s'use surtout pendant les arrêts et à la mise en marche, lorsque le four n'est pas encore entièrement fermé. Une électrode peut fournir de 200 à 300 heures de travail, si le four est continuellement en marche. La dépense en électrodes par tonne de carbure produite peut être estimée à 5 fr.

L'*Electro-Gas Company*, qui a passé avec la *Niagara-Falls Hydraulic Power C°* une location de 5.000 HP., travaille actuellement avec 1.000 H P.

RÉSULTATS D'EXPÉRIENCES FAITES POUR L'ELECTRO- GAS COMPANY

Nous ne décrirons que deux expériences faites dans le but de déterminer une base de prix de revient.

Pour la première expérience (1), 544 kg. de chaux vive et 362 kg. de coke ont été mélangés dans le malaxeur.

La chaux vive renfermait :

Oxyde de calcium	88,86 0/0
— de magnésium.....	4,27
— de fer et d'aluminium.....	1,58
Acide carbonique et eau	4.55
Silice	0.28
Acide phosphorique	0,014
Alcalis, acide sulfurique, etc.....	0,446

(1) *Le Carbure de Calcium et l'Acétylène*, par C. de Perrodil.

Le coke renfermait comme impuretés :

Cendres	8.60 0/0
Soufre	0,48
Phosphore	0,0055
Eau	0,40

Le mélange sortant du malaxeur et porté au four ne pesait que 863 kg. ; il était donc resté dans les divers appareils 44 kg. de matière.

L'analyse du mélange de chaux et de coke a donné :

Chaux	52 32 0/0	soit 451 kg.	9
Carbone	37,30 —	321 —	10
Impuretés et humidité.	10,38 —	90 —	

L'opération au four dura 3 heures, l'intensité moyenne du courant primaire fut de 156 ampères et la tension moyenne de 1.000 volts, ce qui correspondait à une intensité moyenne totale de 1.560 ampères, et une tension de 100 volts dans le circuit secondaire alimentant les fours. L'énergie électrique fournie aux circuits primaires des transformateurs fut de 454,8 kilowatts-heure ou 609,7 chevaux-heure, chiffres représentant une puissance moyenne de 151,6 kilowatts ou 203,2 chevaux. En admettant une perte de 5 0 0 dans les transformateurs, l'énergie correspondante au four était de 432,1 kilowatts-heure ou 579,2 chevaux-heure, ce qui représentait une puissance moyenne de 144 kilowatts ou 193,1 chevaux. Le carbure produit pesait 102,71 kg., et le poids du mélange non converti était de 603,46 kg. Le bloc de carbure était recouvert d'une couche de scories contenant une certaine quantité de carbure. Les matières étrangères renfermées dans ces scories représentaient 4 kg. 53, laissant 98 kg. 18 net de carbure de calcium.

Le nombre de litres de gaz humide dégagés par 0,4535 kilo*gramme de carbure* sous la pression d'une colonne de mer-

cure de 75,90 cm. et à la température de 15° centigrades a été :

	Litres.
Partie supérieure de la masse (moyenne de 3 détermination).....	129,16
Partie centrale de la masse.....	134,40
Partie inférieure de la masse.....	131,40

La deuxième expérience a porté sur un mélange de 562 kg. 34 de chaux pulvérisée et de 362 kg. 80 de coke en poudre.

La chaux renfermait :

Chaux.....	89,00
Magnésie.....	4,38
Eau et acide carbonique.....	4,02
Oxyde de fer et alumine.....	1,64
Ammoniaque, acide sulfurique, pertes.....	0,605
Silice.....	0,34
Acide phosphorique.....	0,015

Les impuretés du coke étaient :

Humidité.....	0,50 0/0
Cendres.....	8,50 »

Le mélange sorti du malaxeur porté au four et soumis à une pesée accusait un poids de 892 kg. 68, d'où une perte de 26 kg. 46, due à l'opération du mélange et du transport.

Le mélange analysé donna :

Chaux.....	54,50 0/0	soit	466 kg. 09
Carbone.....	35,97 —		307 — 21
Cendres, humidité, etc....	9,53 —		119 — 00

La durée de l'opération fut de 2 heures 40.

La quantité totale d'énergie électrique fournie au circuit primaire des transformateurs fut de 408,9 kilowatts-heure ou 548,1 chevaux-heure, ce qui représente une puissance moyenne de 153,4 kilowatts ou 205,6 chevaux.

En admettant 5 0/0 de perte dans les transformateurs, celle fournie au four était de 388,5 kilowatts-heure ou 520,7 chevaux-heure, représentant une puissance moyenne de 145,7 kilowatts ou 195 chevaux. Le bloc de carbure produit pesait brut 92 kg. 06. L'enveloppe de scories évaluée à 4 kg. 53, laissait une masse de carbure du poids net de 87 kg. 53.

Un échantillon prélevé en diverses parties du bloc de carbure donna comme moyenne de quatre déterminations 142 litres d'acétylène humide par 0,4535 kg. de carbure, sous la pression de 75 cm. 90 et à la température de 15° centigrade. Le mélange non converti pesait 685 kg. et donnait à l'analyse :

Chaux.....	54,80 0/0	soit 357 kg.	76
Carbone.....	34,13 —	222 —	57
Impuretés, eau, etc.....	11,01 —	104 —	80

TABLEAUX DES RÉSULTATS DES DEUX EXPÉRIENCES

Matières mises au malaxeur.

	1re expérience.	2e expérience.
Coke de commerce à 90,51 0/0 de pureté.	362kg	363kg
Chaux à 88,86 0/0 ou 89 0/0 de pureté.	544	562
Total des matières mises au malaxeur..	906	925

Matières retirées du malaxeur.

Carbone.....	321kg 1	307kg 2
Chaux.....	451 9	466 1
Résidus, impuretés.....	90	119
Charge des fours.....	863	892 3

Energie fournie aux fours.

			1re et 2e expér^{ces} réunies.
Chevaux-heure.....	579 2	520 7	1099 9
Chevaux-jour.....	24 13	21 7	45 83
Kilowatts-heure.....	432 1	388 5	820 6

Composition du mélange non converti.

Carbone.....	208kg 3	222kg 5	430kg 8
Chaux.....	329 3	357 7	687 0
Impuretés.....	65 8	104 8	160 6
Carbure de calcium.....	87 5	87 6	175 1
Scories.....	4 5	4 5	9 0
	95kg 4	777kg 1	1472kg 5

Chaux et carbone perdus et combinés.

Carbone transformé en carbure.....	54kg 7	49kg 2	103kg 9
— perdu dans le four.....	58 1	36 5	94 6
	112kg 8	85kg 7	198kg 5
Chaux pure transformée en carbure...	85 8	76 4	168 2
Chaux pure perdue dans le four.....	36 0	32 1	68 1
	121kg 8	108kg 5	230kg 3

Chaux et coke dépensés.

Coke correspondant à la dépense de carbone.....	124kg 8	94kg 2	219kg
Chaux correspondant à la dépense de chaux pure.....	136	94 2	232
Total des matières dépensées.....	260kg 8	188kg 4	449kg 2

Matières dépensées par kilogramme de carbure produit.

Coke dépensé par kil. de carbure net...	1kg 271	1kg 077	1kg 18
Chaux — — ...	1 397	1 403	1 40
Coke dépensé par kil. de carbure brut	1 215	1 024	1 125
Chaux — — .	1 335	1 335	1 335

Carbure produit.

Carbure brut par cheval-heure.....	0kg 180	0kg 178	0kg 179
— net —	0 172	0 170	0 171
Carbure brut par chev. et par 24 heures.	4 320	4 270	4 295
— net — .	4 124	4 081	4 102
Carbure brut par kilowatt heure.....	0 2378	0 237	0 2374
— net —	0 2273	0 2253	0 2263

Acétylène produit.

Gaz humide dégagé par kil. de carbure brut à la pression de 75 cm 9 de mercure et à 15° c.....	287lit 5	302lit	294lit 5
Gaz humide produit à la même pression et à la même température par kil. de carbure net.....	298	318	308
Gaz humide par chev. et par 24 heures.	2680	2828	2704
Gaz sec par kil. de carbure pur.		368	

CHOIX DES MATIÈRES PREMIÈRES — RÈGLES A SUIVRE

Le degré de pureté et de finesse du coke et de la chaux employés pour le chargement des fours influe grandement sur le rendement en carbure de calcium et sur sa qualité. Le coke utilisé ne doit laisser que très peu de cendres. A 10 0/0 de cendres, il donne déjà du carbure de qualité inférieure. Il doit être pulvérisé assez fin pour pouvoir passer à travers un tamis ayant 7 à 8 trous au centimètre carré.

La chaux ne doit pas renfermer plus de 5 0/0 d'impuretés. La magnésie en constitue l'impureté la plus préjudiciable. Toute chaux qui renferme plus de 3 0/0 de magnésie devrait être rejetée. La magnésie n'étant pas transformable en carbure, constitue un obstacle à la réunion des particules de carbone et de chaux, de sorte que ces derniers ne peuvent se combiner.

Le rendement est mauvais et le carbure de calcium produit est de mauvaise qualité.

En effet, MM. J.-T. Morhead et G. de Chalmot, qui ont fait aux usines de Spray et de Niagara-Falls de nombreuses expériences avec des matières premières de qualités diverses, citent entre autres le cas d'une chaux avec laquelle ils n'ont pu obtenir du carbure de bonne qualité. Or, cette chaux renfermait :

Oxyde de calcium.....	92,83	0/0
» de magnésium.....	5,47	»
» de fer et d'alumine.....	0,68	»
Silice.....	0,78	»
Matières insolubles.....	0,24	»

La chaux n'a pas besoin d'être aussi finement pulvérisée que le coke ; les plus gros grains doivent passer dans un tamis de 3 à 4 trous au centimètre carré. Si les grains sont plus gros, le carbure de calcium produit n'est pas aussi

bonne qualité. La chaux vive donne un meilleur rendement que la chaux éteinte, ce qui provient sans doute de la dépense d'énergie nécessaire pour la déshydratation de cette dernière.

La chaux vive a, en outre, l'avantage d'être moins volumineuse. Le mélange non converti sorti du four se refroidit plus rapidement lorsqu'il a été fait avec de la chaux vive, et il perd moins de carbone. Le seul désavantage que présente l'emploi de la chaux vive est qu'elle doit être pulvérisée, tandis que la chaux éteinte s'est réduite en poussière en s'hydratant. Les mélanges à base de chaux vive doivent être plus souvent tisonnés dans le four. En effet, ils ne glissent pas aussi facilement dans le fond du creuset au fur et à mesure de la production du carbure, mais forment parfois le long des parois du four des talus à très forte déclivité et laissent, par conséquent, un vide tout autour de l'électrode. Le mélange de chaux et de coke doit être très homogène, sans quoi le carbure produit est de qualité médiocre.

Il doit contenir en moyenne 100 parties de chaux et 66 à 67 parties de coke, si la tension est de 100 volts, et 100 parties de chaux, et 64 à 65 parties de coke, si elle est de 80 volts. Si la tension n'est que de 65 volts, 63 à 64 parties de charbon suffisent. Lorsqu'on repasse au four des matières non converties d'une opération précédente, il faut préalablement en remplacer le carbone qui a été consommé par addition d'une quantité exactement déterminée de charbon. Le charbon de bois paraît dans ce cas très avantageux, car il n'augmente pas trop la quantité de cendres de la masse. Il faut considérer, en effet, que la quantité d'impuretés a augmenté dans la matière non convertie, puisqu'une partie du coke en a été consumée.

Le mélange non converti qui est extrait du four en même [illegible] le carbure, est rouge incandescent et conserve sa

chaleur pendant plusieurs jours. Il perdrait, par conséquent, une forte quantité de carbone si on le laissait exposé à l'air en tas. Il est donc préférable d'y incorporer, aussitôt que faire se peut, la quantité nécessaire de charbon et de le passer au four. Toutefois, pour prévenir cette perte en carbone, on peut jeter, aussitôt à sa sortie du four, le mélange non converti dans des fosses couvertes ou dans des caisses de fer munies de couvercles, c'est-à-dire dans de grands étouffoirs.

Nous ne croyons pas qu'il soit utile d'employer une intensité supérieure à 2.000 ampères. Plus l'intensité est grande, plus la perte en voltage et, par conséquent, en énergie est élevée.

En ce qui concerne le voltage, il nous paraît préférable de ne pas dépasser 100 volts. La qualité du carbure est généralement meilleure lorsqu'on utilise de bas voltages. Les fours sont aussi plus faciles à conduire et nécessitent moins de tisonnage. Le rendement en carbure de calcium varie inversement avec la qualité du produit.

On est arrivé à produire de 4,5 kilog. à 4,75 kilog. de carbure de calcium par cheval et par 24 heures ; mais il est très probable que ces chiffres pourront encore être dépassés lorsqu'on sera arrivé à établir des fours mieux construits. Il est inutile de nous étendre sur les prix de revient, qui varieront forcément suivant les localités, le coût des matières premières, de la force motrice, etc.

LE CARBURE DE CALCIUM, SA NATURE, SES IMPURETÉS

Le carbure de calcium ou acétylure de calcium a pour formule CaC^2, et renferme 62,5 de calcium et 37,5 de carbone.

Le carbure de calcium pur, préparé dans des fours électriques de laboratoire, se présente sous forme d'une masse se clivant avec grande facilité et ayant une cassure cristalline

Les fragments de cristaux que l'on peut détacher de la masse sont noirs, opaques, brillants avec des reflets mordorés. La densité du carbure ainsi produit est de 2,22. Ce carbure de calcium jeté dans l'eau dégage de l'acétylène pur en se transformant en chaux.

$$CaC^2 + 2\ H^2O = Ca\ (OH)^2 + C^2H^2$$

Le produit industriel est loin d'être pur, il renferme toujours des impuretés provenant de matières premières. Certaines de ces impuretés sont indécomposables par l'eau et n'ont aucune action sur le gaz produit. Ce sont le graphite, provenant de la transformation du carbone sous l'action de la forte chaleur de l'arc ; du siliciure de carbone, produit par réaction entre la silice de la chaux ou du coke et ce dernier ; les siliciures et carbures métalliques, qui proviennent de l'action de la silice et du carbone sur les métaux qui se trouvent à l'état d'oxydes, soit dans la chaux, soit dans le coke. On a également signalé la présence de diamants. Dans le carbure fabriqué au moyen d'électrodes vendues par les usines de crayons électriques, on rencontre du borure de carbone, produit par réaction entre le carbone et l'acide borique provenant de l'aggloméré. Les autres impuretés se décomposent sous l'action de l'eau soit directement, soit indirectement par des réactions intermédiaires, et en donnant des produits gazeux qui nuisent de diverses manières à l'acétylène.

Ce sont des phosphures provenant de la réduction des phosphates du charbon ou de la chaux, des sulfures d'aluminium, de magnésium, de calcium, etc. ; des azotures métalliques et probablement même des azotures alcalino-terreux, de sorte que l'acétylène renferme parfois de petites quantités d'hydrogène phosphoré, d'hydrogène sulfuré et d'ammoniaque.

APPLICATIONS DU CARBURE

La principale application du carbure de calcium, la seule réalisée jusqu'à présent, est la préparation de l'acétylène pour l'éclairage. Une tonne de carbure peut produire une moyenne de 300 mètres cubes. Les carbures de Froges, de Saint-Michel et de Neuhausen, donnent de 330 à 340 litres de gaz au kilogramme. Le rendement théorique est de 368 litres de gaz sec.

Pour utiliser le carbure de calcium pour l'éclairage, on peut le livrer tel quel aux consommateurs qui, au moyen d'appareils divers, peuvent produire leur gaz eux-mêmes. Cette manière de procéder paraît très pratique pour les usines, les châteaux, etc.

On peut aussi préparer l'acétylène dans une usine centrale et le distribuer comme on le fait pour le gaz de houille, ou encore le comprimer ou le liquéfier au moyen des appareils Bullier, Dickerson et Suckert, Raoul Pictet, etc., et l'expédier dans des réservoirs très résistants, comme ceux qui servent pour le transport de l'acide carbonique, du chlore liquide, etc. L'acétylène se liquéfie assez facilement. Voici du reste les pressions nécessaires à diverses températures :

82°.....	1 atmosphère.
30°.....	9 atmosphères.
23°.....	11,01 —
10°.....	17,06 —
0°.....	21,53 —
5°.....	25,48 —
13°.....	32,77 —
20°.....	39,76 —

Il a aussi été question de dissoudre l'acétylène dans l'acétone, de manière à avoir un produit moins dangereux à manier (Procédé Claude et Hess).

L'acétylène pourra non seulement être utilisé tel quel, comme gaz d'éclairage, mais servir à enrichir le gaz de houille que l'on pourrait, par conséquent, préparer avec des houilles moins riches et partant d'un prix moins élevé. Il n'a pas jusqu'ici donné de bons résultats pour l'enrichissement du gaz d'eau employé dans de nombreuses villes des Etats-Unis, mais il est déjà appliqué à quelques endroits pour l'enrichissement du gaz d'huile.

Le pouvoir éclairant considérable de la flamme de l'acétylène est dû à la forte quantité de carbone que ce produit renferme et qui, en suspension dans la flamme, lui communique un éclat splendide et une grande blancheur, à la condition toutefois qu'elle ait une forme qui permette à une assez grande quantité de carbone de brûler, car autrement elle serait fuligineuse.

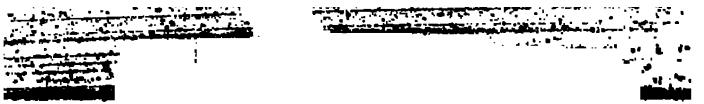
La composition en poids de l'acétylène est de 92,3 parties de carbone et de 7,7 parties d'hydrogène, sa densité est 0,92. Deux volumes d'acétylène donnent avec cinq volumes d'oxygène un volume de vapeur d'eau et deux volumes d'acide carbonique.

$$C^2H^2 + 5\ O = H^2O + 2\ CO^2.$$

Ils dégagent 318 calories. Le mètre cube d'acétylène a une chaleur de combustion moyenne de 14.000 calories, et le mètre cube de gaz de houille 5.500 calories. Toutefois, à éclairement égal, l'acétylène donne beaucoup moins de chaleur que le gaz de houille. Brûlé avec son volume d'oxygène, l'acétylène donnerait une température de 4.000°, c'est-à-dire, supérieure de 1.000° à la chaleur produite par le mélange oxhydrique, en donnant comme produits de combustion de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone, c'est-à-dire des gaz réducteurs.

De nombreux expérimentateurs cherchent à utiliser l'acétylène pour le chauffage et comme force motrice.

Le carbure de calcium trouvera sans doute de nombreuses applications en métallurgie et en chimie. Il est, du reste, déjà employé dans plusieurs fabriques de produits chimiques organiques.



CHAPITRE XXVII

L'OZONE

Pour terminer ce volume disons quelques mots de l'ozone. La préparation de ce produit constitue la principale application de l'effluve électrique à la chimie.

L'ozone fut découvert, en 1840, par Schœnbein. Ce produit se forme lorsque l'oxygène est soumis à l'étincelle ou mieux à l'effluve électrique. C'est un gaz doué, même lorsqu'il est très dilué, d'une odeur pénétrante et suffoquante, rappelant celle du phosphore qu'on abandonne à l'air. Ce gaz n'est pas incolore : même étendu d'air ou d'oxygène, il présente sous l'épaisseur de 2 ou 3 mètres une couleur bleu de ciel, caractérisée par onze bandes obscures situées dans la partie visible du spectre. Si on le comprime lentement dans l'appareil Cailletet, cette coloration s'accentue. L'ozone devient bleu indigo et peut même donner par détente un liquide bleu. Ce gaz est assez soluble dans l'eau. Sa densité est de 1,66. Son poids moléculaire est 48 et il répond à la formule O^3. Il se produit avec absorption de chaleur. En se transformant en oxygène, une molécule d'ozone, ou 48 grammes, fournit 29 cal. 6.

L'ozone s'unit directement à froid au soufre, au phosphore, à l'arsenic, à l'iode, à l'argent, au mercure, etc.

D'une façon générale, il oxyde tous les corps oxydables à froid ou à chaud : acide sulfureux, phosphoreux, arsenieux, sulfure de plomb, etc. Il peroxyde même plusieurs protoxydes. Il se combine à la plupart des hydrocarbures et oxyde un grand nombre de matières organiques. Il se décompose totalement à une température de 250 degrés. Ses propriétés

oxydantes ont déjà été expérimentées dans bien des industries. Aussi y a-t-il déjà un nombre respectable d'ozoniseurs brevetés qui, à vrai dire, sont tous plus ou moins des imitations de ceux de Siemens et Ladd.

Le premier appareil de Siemens était formé de deux tubes de verre concentriques séparant deux armatures en métal, appliquées l'une à l'extérieur du gros tube, l'autre à l'intérieur du petit, et mises en communication avec les deux pôles d'un transformateur à haute tension. L'air ou l'oxygène à ozoniser circulait dans l'espace laissé libre entre les deux tubes. Ladd remplaça les tubes de cet appareil par des plaques de verre disposées parallèlement et recouvertes de métal sur leurs faces extérieures. En effet, la construction d'ozoniseurs à électrodes planes paraît plus simple et, par conséquent, plus économique que celle d'appareils à électrodes tubulaires.

Plus tard, MM. Siemens et Halske firent subir quelques changements à leur appareil primitif. Ainsi, dans un de leurs modèles industriels auxquels ils ont conservé la forme tubulaire, le verre a été remplacé par du mica ; dans un autre ils ont substitué aux armatures métalliques deux enveloppes d'eau. C'est-à-dire que l'appareil est disposé de manière à ce que le tube extérieur soit entièrement entouré d'eau, et que le tube intérieur en soit plein. Ce sont donc les deux masses d'eau qui se trouvent en communication avec les deux pôles du courant.

Dans l'ozoniseur de MM. Arnolds et Otto, on se sert de lames de verre recouvertes de feuilles d'or. Entre ces lames sont placées des feuilles d'aluminium et des plaques de verre perforées.

Dans celui de Schneller et Wise les surfaces de décharge formées par les fils parallèles ou enroulés, ne sont pas séparées par des diélectriques.

M. Tyndall a surtout cherché à obtenir dans son ozoniseur l'abaissement de température n'cessaire à la formation de l'ozone. A cet effet, il a placé derrière chaque appareil des réfrigérants particuliers à travers lesquels les gaz passent avant d'entrer dans l'appareil suivant.

Dans l'électrolyseur d'Andréoli, un des plus récents, les électrodes sont constituées par des boîtes métalliques à travers lesquelles circule soit de l'air, soit un liquide réfrigérant. Ces boîtes très longues, mais très basses, sont reliées entre elles comme les plaques d'un accumulateur ; les différentes paires sont seules séparées par des plaques de verre ou d'un autre diélectrique. Les boîtes sont préservées de toute oxydation par une couche d'un vernis spécial qui ne s'altère pas à la température que peut atteindre l'appareil. Les électrodes sont garnies de pointes et travaillent par leurs deux faces. L'air pénètre à la partie inférieure de l'ozoniseur par des ouvertures d'un faux-fond et s'élève rapidement entre les électrodes, de sorte qu'il ne peut s'échauffer. Ce genre d'appareil est spécialement destiné à l'industrie.

Pour les usages domestiques et pour les travaux de laboratoire, M. Andréoli a établi des ozoniseurs ouverts, c'est-à-dire des ozoniseurs dans lesquels l'air circule librement et s'y transforme en partie en ozone. Il emploie à cet effet des tubes de verre dans lesquels on a fait le vide. Ceux-ci sont traversés suivant leur axe, par un fil de métal, et entourés d'une spirale dentelée comme une scie, ou encore, ce qui vaut mieux, d'anneaux en aluminium garnis intérieurement de pointes qui arrivent à 1 mm. du verre. Les deux armatures sont réunies avec les bornes d'une bobine d'induction. Lorsque les pointes de l'armature extérieure sont trop rapprochées de la surface du tube, l'air ne peut pas circuler assez librement, de sorte qu'il s'échauffe et qu'il se produit moins d'ozone. Vu la basse

tension et le renouvellement rapide de l'air, il ne se formerait, au dire de M. Andréoli, que peu ou point de composés nitreux.

En prenant comme rendement minimum 30 grammes d'ozone par cheval-heure et comme prix de ce dernier 0 fr. 104, l'ozone reviendrait à 3 fr. 50 le kilogramme.

Le rendement maximum produit jusqu'à présent par les ozoniseurs industriels ne dépasse guère 50 grammes par cheval-heure électrique, tandis que la quantité théorique est d'environ 1 kilogramme.

Le plus grand obstacle à la production de l'ozone est la chaleur engendrée par la décharge ou même par l'effluve électrique, car la chaleur le détruit. Dans les appareils à lames de verre, ces dernières s'échauffent parfois au point qu'elles perdent une partie de leur propriété isolante. Elles peuvent même être percées par l'étincelle. Le système adopté par M. Andreoli, consistant dans l'emploi d'électrodes nues constamment refroidies et de diélectriques ne séparant que les paires d'électrodes, présente donc certains avantages.

Si l'on veut arriver à un bon rendement, il est en tout cas essentiel de laisser l'air à ozoniser le moins longtemps possible en contact avec les électrodes et, par conséquent, d'augmenter sa vitesse tout en diminuant la distance qu'il a à parcourir.

Jusqu'ici l'ozone n'a reçu que quelques rares applications industrielles.

A Stettin, on l'emploie depuis 1881 au vieillissement des bois destinés à la fabrication d'instruments de musique. On sait que pour rendre les bois propres à cette fabrication, on les laissait auparavant sécher pendant des années sous des *hangars*. Il paraît que les instruments fabriqués avec des bois

artificiellement vieillis, ont une grande sonorité et résistent mieux aux variations de température.

Mais les applications les plus importantes de l'ozone sont, sans doute, celles qui ont été faites en Allemagne, par la maison Siemens et Halske. Cette firme a introduit l'ozone dans l'usine de blanchiment de Greifenberg, en Silésie. Il est vrai qu'on y blanchit les toiles et les fils non par l'ozone seul, mais par l'action successive des hypochlorites et de l'ozone. Dans une autre usine, l'ozone a été appliqué par eux au blanchiment et au raffinage des amidons et autres matières amylacées. On obtient ainsi des produits très estimés. Une usine de Londres se sert de l'ozone pour le blanchiment des gommes et huiles siccatives destinées à la fabrication de vernis.

L'ozone est aussi grandement utilisé pour le vieillissement des alcools. Une maison de Boston traite, paraît-il, chaque jour, de fortes quantités de whisky par l'ozone.

Pour le vieillissement des spiritueux, il faut employer de l'oxygène ozonisé et non pas de l'air, car la plus petite trace de composés nitreux y est nuisible.

Ce procédé peut aussi s'appliquer à certains vins ; le Porto, par exemple, subit rapidement l'effet de l'ozonisation. Quelques jours suffisent pour l'éclaircir et lui donner l'aspect d'un vin ayant passé quelques années en bouteilles.

Une autre utilisation de l'ozone est celle pour la préparation des dégras pour les cuirs. Par l'oxydation de diverses huiles animales, on obtient, en effet, un produit d'un prix moins élevé que le dégras et qui rend absolument les mêmes services.

M. M. Otto, qui s'est spécialement occupé de la préparation de l'ozone et de ses applications, a décrit de la manière suivante un procédé de préparation de la vaniline en partant de l'iso-eugénol ;

« L'opération peut se faire en dissolvant 100 gr. d'iso-eugénol dans 1.000 gr. d'acide acétique et en faisant passer dans le mélange un courant d'air ozoné. L'ozone réagit nettement, même à froid ; mais il vaut mieux opérer au bain-marie. On a soin de surmonter le ballon d'un long réfrigérant à reflux pour condenser les vapeurs d'acide acétique.

« En employant un courant gazeux circulant à la vitesse de 400 litres à l'heure et contenant 5 mgr. d'ozone par litre, l'oxydation est terminée au bout de 24 heures. On distille au bain-marie et dans le vide l'excès d'acide acétique ; le résidu est dissous dans l'éther ; on agite la solution éthérée avec du bisulfite de sodium, à 40° B., qui s'empare de la vaniline. La combinaison bisulfitique formée ne peut, en général, s'isoler à l'état solide. Il m'est arrivé cependant de l'obtenir. Dans la majeure partie des cas, elle reste en solution dans l'excès de bisulfite.

« Pour séparer la combinaison bisulfitique de la solution éthérée, on décante simplement la couche inférieure au moyen d'un entonnoir à robinet. Décomposée à 50° par de l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau, elle laisse surnager une couche huileuse qui n'est autre que de la vaniline.

« On refroidit et l'on recueille toute la vaniline produite par une série d'épuisements méthodiques à l'éther ; ce dernier laisse par évaporation de la vaniline brute que l'on purifie par distillation et que l'on fait cristalliser.

« La vaniline obtenue se présente sous forme d'une masse soyeuse blanche. Elle fond à 80°, bout à 280° à la pression normale en se ramifiant partiellement. Sous un vide de 20^{mm}, elle distille à 170°. Elle est peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau chaude, dans l'alcool et dans l'éther. »

La vaniline produite par le procédé de M. M. Otto est *identique* à celle que l'on obtient par épuisement des gousses

de vanille ; ses solutions jaunissent à l'air et il est très difficile de l'avoir en cristaux bien blancs.

C'est, croyons-nous, un procédé analogue qui est utilisé à la fabrique de parfums de Courbevoie (Seine).

L'ozone est un bactéricide énergique, et la désinfection deviendra très probablement une de ses applications les plus importantes. Des essais faits sur une grande échelle pour l'assainissement des eaux ont donné d'excellents résultats. Du reste, une installation est en voie de construction à Paris pour la stérilisation des eaux de Seine au moyen d'appareils de Tyndall et van der Sleen. On compte pouvoir stériliser 5.000 litres d'eau par cheval-heure. Si, après quelques mois d'essais, le rendement et le prix de revient répondent aux prévisions, la concession accordée provisoirement sera rendue définitive.

C'est aux applications ci-dessus mentionnées que se réduit jusqu'à présent l'emploi de l'ozone.

Ajoutons, pour terminer ce court aperçu sur la principale application de l'effluve électrique, que le Dr Kellner a construit récemment sur le même principe, un appareil destiné à augmenter, sous l'action de décharges obscures, l'énergie chimique du chlore gazeux. Cet appareil se compose d'une chambre ou grande caisse construite en matière inattaquable au chlore qui y circule entre des récipients cylindriques ou rectangulaires à parois très minces, remplis d'acide sulfurique dilué ou de tout autre liquide bon conducteur, dans lesquels plongent les électrodes. Le chlore entre à une extrémité de cette chambre et en ressort à l'autre, après avoir circulé en zig-zag entre ces récipients. Ces derniers sont divisés en deux groupes, en communication chacun avec l'un des pôles du générateur électrique.

ADDITIONS

ADDITION A LA PAGE 171

Electrodéposition des métaux et alliages phosphoreux.

PROCÉDÉ G.-A. WEBB ET W.-A. THOMS

Un procédé récent dû à MM. G.-A. Webb et W.-A. Thoms, permet d'obtenir des dépôts de métaux et alliages phosphoreux.

Ce procédé, fort simple, trouvera sans doute son emploi dans quelques cas particuliers. Le principe en est le suivant :

Les bains sont constitués soit par des mélanges de dissolutions de phosphates et de sels des métaux à déposer, soit par le résultat de l'attaque par un acide d'un métal ou d'un alliage riche en phosphures, soit enfin en électrolysant un acide en prenant pour anode un métal ou un alliage riche en phosphure.

Pour l'électrodéposition, on peut prendre pour anode soit un de ces métaux ou alliages, soit un ou plusieurs métaux sans phosphure, soit enfin une anode insoluble ; dans le premier cas, le bain se maintient à peu près dans les mêmes conditions ; dans le second, il faut de temps en temps l'additionner de sels contenant du phosphore ; dans le troisième, il faut en outre ajouter des sels des métaux déposés. Les dépôts ainsi obtenus sont remarquables par leur dureté et la beauté du poli qu'ils peuvent prendre.

NOMS DES COMPAGNIES	LOCALITÉ OU EST INSTALLÉE L'USINE	FORCE MOTRICE *E* hydraul. *V* vapeur.	NOM DU PROCÉDÉ	OBSERVATIONS
Allemagne.				
Aluminium and Magnesium Fabrick.	Hemelingen.	*V.*	Graetzel et Saarburger.	A marché de 1886 à 1890.
États-Unis.				
U. S. Aluminium Métal C°.	Boonton.	*V.*	Héroult.	Mise en marche en 1889, fermée en 1890 par suite de déchéance du brev. Héroult.
Wilson Aluminium Company.	Spray.	*E.*	Wilson.	A fabriqué de l'aluminium de 1894 à 1895, a fabriqué ensuite du carbure de calcium.
Cowles Electric Smelting and Aluminium Company.	Lockport.	*E.* 1.200	Cowles.	De 1886 à 1892.
Pittsburgh Reduction Company.	Pittsburgh.	*V.* 525	Hall.	De 1889 à 1890.
—	New-Kensington.	*V.* 1.500	Hall.	Mise en marche en 1890.
—	Niagara.	*E.* 1.700	Hall.	Mise en marche en 1895.
—	—	*E.* 4.500	Hall.	1897.
France.				
Société électro-métallurgique française.	Froges.	*E.* 800	Héroult.	Mise en marche en 1890. A fabriqué de l'aluminium jusqu'en 1893 ; on y fabrique du corindon, du carbure de calcium, etc.
—	La Praz.	*E.* 2.500	Héroult.	Mise en marche en 1894.
MM. Bernard frères.	Saint-Michel-de-Maurienne.	*E.* 900	Bernard.	Mise en marche en 1890, cédée en 1894 à la Société industrielle d'aluminium.
Société industrielle de l'aluminium.	—	*E.* 4.000	Hall.	Utilise actuellement un millier de chev.
Grande-Bretagne.				
Aluminium Fabric.	Patricroft.	*V.*	Hall.	Mise en marche en 1890, a dû fermer en 1894.
Cowles Syndicate.	Milton.	*V.* 67	Cowles.	Mise en marche en 1886, a fonctionné jusqu'en 1892. L'usine de Milton appartient actuellement à la British Aluminium Company.
The British Aluminium Company.	Foyers.	*E.* 2.100	Héroult.	Mise en marche en 1896. La force motrice doit être portée à 5.000 chevaux.
Norvège.		Disponible.		
	Sarpfos.	*E.* 10.000	Héroult.	Une usine d'aluminium sera, dit-on, en fonctionnement en 1898.
Suisse.				
Aluminium Industrie Aktiengesellschaft.	Neuhausen.	*E.* 4.000	Héroult.	Mise en marche en 1889, fabrique de l'aluminium, du sodium, du carbure de

ADDITION A LA PAGE 253

Préparation du sodium et potassium.

PROCÉDÉ CASTNER

Le procédé Castner pour la préparation du sodium et du potassium est basé sur l'électrolyse de la soude ou de la potasse en fusion.

L'*Aluminium Company* d'Oldbury, qui préparait du sodium par un procédé chimique, également dû à M. Castner, utilise actuellement le procédé électrolytique pour sa production entière qui est de 5 à 6 tonnes par semaine. La plus grande partie de sa production est transformée en peroxyde de sodium, produit actuellement fort utilisé pour la fabrication de l'eau oxygénée.

Le courant utilisé à l'usine d'Oldenbury est de 1.000 ampères sous 4 volts 1/2. Une autre usine anglaise prépare pareillement par électrolyse du sodium. Le procédé Castner est exploité aux Etats-Unis par la *Niagara Electro-Chemical Company*, à Niagara-Falls. L'usine dispose de 800 HP et produit du sodium et du peroxyde de sodium. L'électrolyse de la soude est pratiquée aussi à l'usine d'aluminium de Neuhausen et dans une usine de Berlin.

En 1895, à Patricroft, près de Manchester, existait une petite installation pour la préparation du potassium par un procédé identique.

Le sodium, grâce à ces procédés électrolytiques, se vend actuellement 4 fr. 50 le kilogramme.

ADDITION A LA PAGE 321

Traitement électrolytique des minerais de cuivre.

PROCÉDÉ HŒPFNER

Les minerais pulvérisés sont tout d'abord lessivés au moyen

d'une solution chaude de chlorure cuivrique renfermant une petite quantité de chlorure de sodium ou de calcium, au moyen de laquelle le cuivre, l'argent, le plomb, le bismuth et un peu de fer et d'arsenic sont extraits. De la solution l'argent est précipité au moyen du cuivre métallique, le chlorure de plomb est déposé par refroidissement; l'antimoine, le bismuth et l'arsenic sont précipités au moyen de calcaire pulvérisé. Finalement le fer, quand il se trouve en excès dans les solutions, est séparé par l'action de l'air, suivant l'équation suivante :

$$2\ Cu^2Cl^2 + 2\ FeCl^2 + 3\ O = 4\ CuCl^2 + Fe^2O^3.$$

La solution de chlorure cuivrique est traitée ensuite dans des électrolyseurs qui renferment des compartiments avec des anodes en charbon de cornue aggloméré, et des compartiments avec des cathodes en feuilles de cuivre, formés par des séparations en toile. L'électrolyte est réparti entre deux cuves ; le contenu de l'une arrive en contact avec les cathodes et y abandonne tout ou partie du cuivre qu'il renferme, tandis que le contenu de l'autre cuve qui arrive en contact avec les anodes est transformé en chlorure cuivreux. Les deux courants de liquide se réunissent au sortir de l'électrolyseur en donnant ainsi une solution de chlorure cuivrique qui servira à traiter une nouvelle quantité de minerai. S'il y a du zinc ou du nickel dans ce dernier, il sera extrait en partie ou en totalité et pourra ensuite être séparé électrolytiquement de la solution purifiée. Le cuivre, puis le plomb, le nickel, le zinc pourront ainsi être séparés par le passage de la solution dans une série d'électrolyseurs appropriés.

Ni l'or, ni la totalité du zinc ne peuvent être extraits au moyen de ce procédé, tel qu'il vient d'être décrit. Si ces *métaux* sont présents en quantités rémunératrices, les mine-

rais ou résidus des minerais soumis à l'extraction préalable du cuivre et du plomb, doivent être grillés de manière à transformer les sulfures en oxydes. L'or peut être ensuite extrait par chloruration. Quant à l'oxyde de zinc, il sera transformé en chlorure par tout moyen convenable, et la solution de chlorure de zinc obtenue soumise à l'électrolyse.

Ce procédé, croyons-nous, n'a donné lieu à aucune application.

ADDITION A LA PAGE 327

Traitement électrolytique des minerais de zinc.

LES PROCÉDÉS ASHCROFT, DIEFENBACH, HŒPFNER, SIEMENS-HALSKE

Les procédés Ashcroft, Diefenbach, Hœpfner et Siemens-Halske n'offrent rien de particulier à signaler. Les trois premiers font usage de solutions chlorurées, tandis que le dernier utilise les sulfates. Les procédés Diefenbach, Ashcroft et Siemens-Halske ont seuls donné lieu à des applications. Celui de Diefenbach est employé à Duisburg, en Allemagne, et ceux d'Ashcroft et de Siemens-Halske sont utilisés aux Nouvelles-Galles du Sud, pour le traitement des minerais de zinc de Broken-Hill, qui avaient jusqu'alors été considérés comme inexploitables. Ce minerai renferme à l'état de sulfures, environ 30 pour cent de zinc et 30 pour cent de plomb et de 750 à 950 grammes d'argent à la tonne. Le procédé Ashcroft, qui a été breveté en 1893, fut expérimenté sur une assez grande échelle à Grays (Essex) pendant les années 1895 et 1896, et devint la propriété de la *Sulphide Corporation*, qui installa une importante usine à Newcastle, près des mines de Broken-Hill. Le minerai grillé est lessivé avec une solution de chlorure ferrique. L'électrolyte ainsi obtenu est débarrassé du fer par chauffage, avant d'être soumis à l'électrolyse. Le procédé Siemens-Halske est utilisé à Illawana par la *Smelting Com-*

pany of Australia. Le minerai grillé est lessivé avec de l'acide sulfurique dilué et la solution après épuration est soumise à l'électrolyse.

MM. Siemens et Halske ont aussi fait breveter le procédé suivant qui consiste à traiter l'oxyde de zinc naturel ou l'oxyde de zinc provenant de la calcination de minerais de zinc par une solution de sulfate d'alumine neutre, qui donne un mélange soluble de sulfate de zinc et de sulfate d'alumine basique. Pratiquement, on opère avec une solution renfermant de 10 à 15 0/0 de sulfate d'alumine cristallisé. Lors de la décomposition électrolytique, le zinc se dépose à la cathode, tandis qu'à l'anode il y a, sans dégagement d'oxygène, régénération du sulfate d'alumine neutre qui sert à de nouvelles opérations.

On expérimente actuellement dans les Cornouailles sur des minerais de zinc du pays, un nouveau procédé sur lequel nous n'avons trouvé aucun renseignement précis.

L'affinage du zinc brut ne présente pas de difficultés. Il faut toutefois établir pour certaines variétés de métal un électrolyte spécial dont la composition peut être déterminée d'après la nature et la quantité des métaux alliés au zinc à affiner. L'affinage électrolytique du zinc contenant du plomb est pratiqué entre autres à Ilsenburg.

A Hoboken, près d'Anvers, on traite de même par électrolyse, l'alliage zinc-plomb-argent provenant du zingage des plombs argentifères. Le procédé électrolytique tend toutefois à y tomber en discrédit.

ADDITION A LA PAGE 329

Traitement électrolytique des minerais de nickel.

LES PROCÉDÉS JULES STRAPP, BASSE ET SELVES

Le procédé Jules Strapp ressemble beaucoup à celui que

nous avons décrit en parlant de la *Canadian Copper Company*. Pour le traitement des mattes nickel-cuivre, l'inventeur prend comme électrolyte une dissolution de sulfate de cuivre renfermant de 125 à 250 grammes de ce sel par litre, et de 1 à 15 0/0 d'acide sulfurique libre. La matte est coulée en anodes, tandis que les cathodes sont constituées par de minces feuilles de cuivre. L'intensité du courant doit être de 2,5 à 3 ampères par dcm^2 de cathodes.

Lorsque presque tout le cuivre des anodes est dissous et celui de l'électrolyte déposé, ce dernier, qui ne renferme plus que du sulfate de nickel, est additionné de sulfate d'ammoniaque et dirigé dans un autre électrolyseur. Les anodes y sont en nickel presque pur, et les cathodes sont faites de feuilles de ce même métal. Pour préparer les anodes de nickel, on additionne ce métal d'une petite quantité de soufre qui le rend plus fusible et partant plus facile à couler. Une des grandes difficultés dans l'affinage du nickel provient des anodes, qui s'attaquent très inégalement dans le bain et ne tardent pas à se briser. Le poids de déchets que l'on est obligé de refondre atteint parfois les 50 0/0 de la charge, et cette proportion est encore plus élevée lorsque les anodes sont en matte.

C'est cette raison qui a motivé l'emploi, par la *Balbach Smelting and Refining Company*, d'anodes de nickel presque pur pour la précipitation des solutions de nickel. La composition moyenne de ces anodes est la suivante :

Nickel et Cobalt..	95,00 0/0	Silicium.....	0,25 0/0
Cuivre.....	0,55 »	Carbone.....	0,45 »
Fer.....	0,75 »	Soufre	3,00 »

Le soufre est ajouté au métal, ainsi que nous l'avons dit précédemment, pour faciliter la fusion du métal et sa coulée en plaques.

MM. Basse et Selves utilisent pour l'affinage du nickel un électrolyte alcalin additionné de matières organiques (acide tartrique, glucose, etc.).

Ils opèrent avec une densité de courant de 1 ampère par décimètre carré et sous une tension de 0,3 volt. D'après les inventeurs, le fer, le cobalt et le zinc se déposent à la cathode, tandis que le nickel reste en dissolution et qu'il s'en précipite une petite quantité à l'état d'oxyde hydraté, suivant la concentration de l'électrolyte. Ce dernier est ensuite additionné de carbonate d'ammoniaque, puis dirigé dans un second électrolyseur où l'on procède à la précipitation du nickel.

Parmi les maisons qui exploitent des procédés électrolytiques pour l'affinage du nickel, il faut ajouter aux noms déjà cités : MM. Bolton à Froghall, la *Oxford Copper Company*, aux Etats-Unis, et MM. G. Menn et C^ie^ à Siegen, en Allemagne. Cette dernière firme affine du régule renfermant 40 pour cent de cuivre et 30 pour cent de nickel. Le cuivre est déposé le premier, le nickel entre en dissolution et est ensuite précipité dans un autre électrolyseur.

Usines fabriquant par électrolyse des alcalis et du chlore. ADDITION A LA PAGE 302

NOMS DES COMPAGNIES	LOCALITÉ OU EST L'USINE	FORCE motr. disp. H. P.	PRODUITS FABRIQUÉS	PROCÉDÉ	DATE de mise en march	PRODUCTION ANNUELLE
Allemagne.						
Electro-Chemische Werke.	Bitterfeld.	2.500	Potasse caustique et hypochlorite.		1894	6.000 tonnes d'hyochlorite. 3.000 ton. potasse caustiq.
« Electron » Actiengesellschaft.	Bitterfeld.		Alcali caustique et hypochlorite.		1894-95	
—	Francfort.	400	Potasse caustique, hypochlorite et chlore liquide.		1890-92	1.000 ton. d'hypochlorite. 500 ton. potasse caustiq.
Electro-Chemische Actiengesellschaft.	Berlin.		Potasse caustique.			
Vereinigte Chemische Fabrike.	Leopoldschall.		Carbonate de potasse, chlore.	Spilker & Lœwe.	1892	
Solvay Ammonia Soda Company.	Osternienburg.		Alcali caustique et hypochlorite.	Caster-Kellner.	1895	
Nouvelle installation.	—		—	—	1897	
Angleterre.						
Castner-Kellner Alkali Company	Weston-Point.		Alcali caustique et hypochlorite.	—	1897	13.600 ton. d'hypochlorite. 6.300 ton. soude caustique.
The Electro-Chemical Company.	St-Helens.	1.100		Richardson-Holland.	1895	4.000 ton. d'hypochlorite.
General Electric Company	Farnworth.		Alcali caustique et hypochlorite.	Hargreaves-Bird.		2.000 ton. soude caustique.
Vautin's Electro-Chemical Company.	Bolton.		Carbonate de soude et hypochlorite.	Vautin.		
Autriche.						
Consortium Electro-Chemische Industrien.	Hallein.	2.500	Alcali caustique et chlore.	Kellner.	1896	
États-Unis.						
Electro-Chemical Company of U. S. A.	Rhumford-Falls.	1.100	Alcali et hypochlorite.	Le Sueur.	1892	1.000 ton. d'hypochlorite.
Electro-Chemical Company.	Niagara.	800	Alcali caustique et hypochlorite.	Castner-Kelln-r.	1896	500 ton. soude caustique.
Mathieson Alkali Company.	Saltville.		—	—	1896	
	Niagara.		—	—	1897	
Walton Ferguson Electro-Chemical Company.	—	1.000	—	—	1896	330 ton. soude caustique.
France.						
Mathussière fils et Forest.	Modane.	120	Alcalis, sodium et potassium, chlore et hypochlorite.	L. Hulin.	1893	Au début 4 tonnes de soude caustique et 8 tonnes de chlorure de chaux p. jour.
Société des soudières électrolytiques.	Livet et Gavet.	5.000	—	—	1897	
Suisse.						
Electro-Chemische Werke.	Rheinfelden.	3.500	Potasse, soude caustique et hypochlorite.			Sera mise en marche cette année.

Fabrication du phosphore.

De tous les procédés préconisés jusqu'ici pour la préparation du phosphore, seul, celui de MM. Readman et Parker est, croyons-nous, entré dans la pratique. Ce procédé, qui est exploité par une usine anglaise, consiste à chauffer un mélange de métaphosphate de calcium avec du charbon de cornue ou des débris d'électrodes d'opérations précédentes, dans un four électrique disposé de manière à pouvoir recueillir les gaz qui s'en dégagent pendant l'opération. Le métaphosphate (P^2O^5CaO) de calcium donne au rouge avec le carbure, de l'oxyde de carbone, du phosphore et du pyrophosphate de chaux P^2O^52CaO. Ce dernier, à une température plus élevée est également décomposé et perd la presque totalité de son phosphore, qui se volatilise. Les gaz et les vapeurs de phosphore qui s'échappent du four se rendent dans une série de condenseurs en cuivre qui renferment les uns de l'eau chaude, les autres de l'eau froide. Les gaz s'échappent ensuite dans l'atmosphère après avoir abandonné tout le phosphore qu'ils renfermaient. La masse qui reste dans le four ne renferme plus qu'une très petite quantité de phosphore. Le produit recueilli dans les condenseurs est presque pur. Il suffit de lui faire subir un léger raffinage par le procédé généralement suivi : Soit par distillation, soit par filtration sur du noir animal, ou encore en le faisant passer sous pression à travers une pierre poreuse. On le coule ensuite en bâtons, en le fondant sous l'eau dans une chaudière dont le fond est muni d'un tube horizontal à robinet qui traverse une cuve pleine d'eau froide. En ouvrant le robinet, le phosphore s'écoule dans le tube et s'y fige. On l'en retire aisément, car il se contracte en se solidifiant. Il est généralement livré au commerce en bâtons de 10 à 15 centimètres renfermés dans des bocaux *pleins* d'eau.

TABLE DES MATIÈRES

CHAPITRE PREMIER

Principes généraux.

Courant électrique. — Résistances, conducteurs, isolants. — Actions thermiques des courants. — Unités électriques pratiques. — Unités diverses. — Magnétisme. — Electro-magnétisme. — Electro-dynamique. — Solénoïdes. — Champ dû au courant ou champ galvanique. — Induction électrique..... 1

CHAPITRE II

Générateurs chimiques et thermiques d'énergie électrique.

Générateurs électriques. — Théorie de la pile hydro-électrique. — Piles sans dépolarisant. — Piles à dépolarisant liquide. — Piles à dépolarisant solide. — Piles thermo-électriques..... 17

CHAPITRE III

Générateurs mécaniques d'énergie électrique.

Machines électriques. — Théorie de la machine élémentaire. — Inducteurs. — Machines multipolaires. — Rendement des générateurs mécaniques d'énergie électrique..... 27

CHAPITRE IV

Les dynamos utilisées en électro-chimie et en électro-métallurgie.

Dynamos Gramme. — Machines Bréguet. — Machines Desroziers. — Dynamos Siemens, Thury. — Dynamos d'Oerlikon, etc., etc. — Salles des machines, entretien des dynamos, précautions à prendre..... 43

CHAPITRE V

Appareils et méthodes de mesures électriques.

Observations préliminaires. — Mesure de l'intensité. — Mesure indirecte de l'intensité. — Mesure des différences de potentiel. — Mesure des résistances. — Constantes relatives au travail électrique..... 69

CHAPITRE VI

Principes de chimie, de thermo-chimie et d'électro-chimie.

Observations préliminaires. — Relations numériques entre les données thermiques. — Tableau des constantes thermiques (D. Tommasi). — Relation entre la chaleur de combinaison et la force électro-motrice. — Quantité d'électricité produite par les divers métaux. — Sens de polarité des éléments..... 79

CHAPITRE VII

Les piles hydro-électriques et les piles secondaires ou accumulateurs.

Coût de l'énergie produite par les piles hydro-électriques. — Piles donnant des sous-produits utilisables. — Piles secondaires ou accumulateurs. — Réactions qui se produisent dans les accumulateurs à électrodes de plomb. — Modifications apportées dans la préparation des électrodes par MM Epstein, Howel, Bansept, Schoop, de Montaud, Arnoul et Tamine, Watt, Faure. — Modifications apportées dans la préparation des électrodes par MM. Sellon, Drake et Gorham, Gadot, Laurent-Cély, Héring, Rousseau, Reckenzaun, Pescetto, Huber, James, Tudor, Pollack, Gulcher, de Kotinsky, Dujardin, Tommasi. — Utilisation d'un alliage plomb-sodium pour la fabrication des électrodes. — L'électrolyte des accumulateurs à électrodes de plomb. — Accumulateurs divers. — Observations générales sur les accumulateurs..... 89

CHAPITRE VIII

Electrolyse.

Effets chimiques du courant électrique. — Equilibre thermique dans l'électrolyse. — Pseudo-électrolyse. — Equivalents électro chimiques. — Des dispositifs électrolytiques. — Hypothèses sur la décomposition de l'électrolyte. — De l'électrolyse par voie humide et par voie de fusion. — Ordre de décomposition des électrolytes. — Electrolyse d'un mélange de sels. — Force électromotrice minima capable de décomposer un électrolyte. — Energie minima nécessaire pour la décomposition d'un électrolyte. — Energie totale nécessaire pour la décomposition d'un électrolyte. — De la diffusion de l'électrolyte. — Influence du dissolvant sur l'électrolyse. — Influence de la température sur l'électrolyse. — De la position des électrodes. — Des électrodes. — Densité de courant aux électrodes. — Des électrodes en sulfures métalliques. — Des courants locaux occasionnés par les changements de composition de l'électrolyte. — De la transmission de charges électriques dans un électrolyte sans électrolyse — Des densités de courant et des forces électromotrices à employer pour les dépôts métalliques. — De l'action électrolytique des courants alternatifs. — Calcul des travaux électrolytiques. — Rendement d'un système électrolytique..... 113

CHAPITRE IX

Séparation électrolytique des principaux éléments. 143

CHAPITRE X

Galvanoplastie.

Observations préliminaires. — Modelage par gavanoplastie. — Gravure galvanique. — Cuivrage et laitonnage. — Argenture et dorure. — Platinage. — Nickelage. — Cobaltisage. — Revêtement d'antimoine. — Etamage. — Cuves à galvanoplastie. — De la production d'électricité en galvanoplastie. — Groupement des bains..... 151

CHAPITRE XI

Fabrication de l'aluminium.

Procédé Cowles pour la préparation du bronze d'aluminium, du ferro-aluminium et autres alliages. — Procédé Héroult. — Extrait du brevet Kiliani. — Usines qui exploitent le procédé Héroult. — Installations et usines de MM. Bernard frères. — Marche de l'opération. — Le procédé Hall. — Marche de la fabrication. — Usines de la Pittsburg Reduction Company. — Procédés divers d'extraction de l'aluminium..... 175

CHAPITRE XII

Affinage électrolytique du cuivre noir.

Observations générales. — Pratique de l'affinage des cuivres noirs. — Affinerie de cuivre de l'Anaconda Mining Company. — Affinerie de cuivre de la Gugenheim Smelting Company. — Fabrication électrolytique d'objets en métal..... 221

CHAPITRE XIII

Magnésium, Sodium, Potassium.

Extraction du magnésium. — Extraction du sodium et du potassium. — Procédé Hoepner, Jablochoff, Roger, Grabau, Beketov. — Le procédé Vautin. — Le procédé L. Hulin. — Considérations générales sur l'extraction des métaux alcalins..... 249

CHAPITRE XIV

Affinage électrolytique du plomb argentifère.

L'affinage du plomb à l'Electro-Metal Refining C°. — Le procédé D. Tommasi. — Prix de revient de la désargentation électrolytique..... 265

CHAPITRE XV

L'Electrolyse appliquée au traitement des minerais aurifères et auro-argentifères.

Les procédés Molloy, Cassel, Siemens-Halske, Eltonhead, Andreoli, Cowper-Coles et Langhammer..... 283

CHAPITRE XVI

L'Electrolyse appliquée à la métallurgie de l'argent.

Affinage électrolytique des cuivres auro-argentifères. — Affinage électrolytique de l'argent aurifère..... 295

CHAPITRE XVII

Traitement des minerais de cuivre.

Cémentation des solutions cuivreuses. — Les procédés Dechaud et Gaultier, Patera, Elkington, André, Deligny, Blas et Miest. — Le procédé Marchese. — Le procédé Siemens-Halske..... 305

CHAPITRE XVIII

Traitement des minerais de zinc, de nickel, d'antimoine.
Traitement des résidus stannifères.

Le procédé Lambotte-Doucet. — Les procédés Luckow, Watt, Burghardt, Lalande et Kiliani. — Le procédé Létrange. — Traitement des minerais de nickel. - Traitement des minerais d'antimoine..... 323

CHAPITRE XIX

Préparation d'alcalis caustiques et de chlore par électrolyse des chlorures alcalins.

Des moyens proposés pour prévenir la recombinaison du chlore et de la soude. — Des conditions requises par un bon procédé. — Les procédés Spilker et Loewe, Lesueur,

Hargreaves-Bird, Richards et Holland. — Le procédé Hulin. — Le procédé Castner. — Les brevets Castner... 337

CHAPITRE XX

Préparation électrolytique du chlore, des hypochlorites et des chlorates alcalins.

Production du chlore par l'électrolyse de l'acide chlorhydrique. — Extraction électrolytique du chlore des résidus de fabrication de la soude à l'ammoniaque. — Production simultanée de chlore, de soude caustique, d'ammoniaque et d'électricité par décomposition du nitrate de soude par l'amalgame de sodium préparé par l'électrolyse du chlorure de sodium — Fabrication des hypochlorites. — Préparation du carbonate de soude comme produit secondaire. — Préparation des chlorates de potasse et de soude 363

CHAPITRE XXI

Le blanchiment et la désinfection électro-chimiques.

Le blanchiment électro-chimique. — Procédé Hermite. — Préparation de la magnésie. — Blanchiment du coton, du lin, du chanvre, du jute ou phormium et de la ramie. — Blanchiment des pâtes à papier. — Procédé Kellner.. 383

CHAPITRE XXII

Application de l'électrolyse à l'analyse chimique.

Observations générales. — Appareils servant à l'électrolyse. — Division des métaux en groupes électrolytiques. 413

CHAPITRE XXIII

Fusion et soudure des métaux, chauffage électrique des moulages métalliques.

Observations préliminaires. — Fusion des métaux. — La soudure électrique. — Le perçage des plaques de blindage. — Chauffage électrique des moulages métalliques. 431

CHAPITRE XXIV

Transformation du carbone en graphite.

Procédé Girard et Street..... 447

CHAPITRE XXV

Le Carborundum, le Corindon et le Rubis.

La découverte du carborundum. — Etude et analyse des divers échantillons de carborundum. — Structure et composition de la masse obtenue au four électrique. — Installation de la « Carborundum Company ». — Corindon et rubis artificiels..... 459

CHAPITRE XXVI

Le carbure de calcium.

Observations préliminaires. — La fabrication du carbure de calcium à l'usine de Froges. — La fabrication du carbure de calcium à l'usine de Spray. — La fabrication du carbure de calcium à l'usine de Niagara-Falls. — Résultats d'expériences faites pour l'Electro-Gas Company. — Tableaux des résultats des deux expériences. — Choix des matières premières. — Règles à suivre. — Le carbure de calciâm, sa nature, ses impuretés. — Applications du carbure..... 475

CHAPITRE XXVII

L'Ozone.

Ses propriétés, sa fabrication, ses emplois..... 497

Additions.

Electro-déposition des métaux et alliages phosphoreux. — Usines d'aluminium. — Préparation du sodium et du potassium. — Traitement électrolytique des minerais de cuivre. — Traitement électrolytique des minerais de zinc. — Traitement électrolytique des minerais de nickel. — Usine fabriquant par électrolyse des alcalis et du chlore. — Fabrication du phosphore..... 505

Arcis-sur-Aube. — Imp. Léon FRÉMONT.

EN VENTE A LA MÊME LIBRAIRIE

BIBLIOTHÈQUE ÉLECTROTECHNIQUE

I[er] volume : **Manuel d'Electricité industrielle**, par C. TAINTURIER, ingénieur des Arts et Manufactures. 1 vol. de 300 pages, 215 figures dans le texte. Prix, broché, 6 fr. ; cartonné... ..... 6 fr. 50

II[e] volume : **L'Electro-Aimant et l'Electro-Mécanique**, par SILVANUS P. THOMPSON, traduit de l'anglais par É. BOISTEL, ingénieur-électricien. 1 vol. de 575 pages, 221 fig. dans le texte. Prix, broché, 10 fr.; cartonné.. .... 10 fr. 75

III[e] volume : **Les Applications mécaniques de l'Energie électrique.** Utilisation mécanique de l'énergie électrique des réseaux de distribution pendant la journée. Renseignements pratiques sur l'installation et l'exploitation, par J. LAFFARGUE, ancien directeur de l'Usine municipale d'électricité des Halles centrales de la ville de Paris, licencié ès sciences physiques, ingénieur-électricien. 1 vol. de 365 pages et 320 fig. dans le texte. Prix, broché, 6 fr.; cartonné..... 6 fr. 50

IV[e] volume : **Les Applications mécaniques de l'Energie électrique**, par J. LAFFARGUE, 2[e] partie. — **Installations particulières.** Utilisation mécanique de l'énergie électrique par installations séparées. Applications diverses dans les usines, dans les mines, dans la marine, à la campagne. Renseignements pratiques sur l'installation et l'exploitation. Broché, 10 fr. ; cartonné..... 10 fr. 75

(Les 2 volumes ci-dessus ne se vendent pas séparément.)

V[e] volume : **Les Transformateurs d'énergie électrique**, par P. DUPUY, ingénieur-électricien. 1 vol. de 450 pages et 150 figures dans le texte. Broché, 7 fr. ; cartonné. ..... 7 fr. 50

VI[e] et VII[e] volumes : **La Dynamo**, par HAWKINS et WALLIS. 2 vol. in-8[e] écu, 400 pages chacun et nombreuses gravures dans le texte. Traduit de l'anglais par E. BOISTEL. Brochés, 15 fr. ; cartonnés. ..... 16 fr. 50

VIII[e], IX[e] et X[e] volumes : **L'Eclairage électrique. — Traité pratique de montage et de conduite des installations d'éclairage électrique**, par FRANÇOIS MIRON, ingénieur-électricien. Prix, brochés, 25 fr. 50 ; cartonnés..... ..... 28 fr.

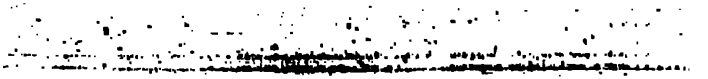
(Les 3 volumes ne se vendent pas séparément.)

XI[e] volume : **La Traction électrique**, par C. TAINTURIER, ingénieur-électricien. 1 vol. d'environ 300 pages et nombreuses gravures dans le texte. Broché, 6 fr ; cartonné..... 7 fr.

Leçons élémentaires d'électricité et de magnétisme, par SILVANUS P. THOMPSON, professeur d'électricité a Finsbury-College, Londres. Ouvrage traduit de l'anglais, par L. BINET, chef du laboratoire d'électricité de la Compagnie des chemins de fer de l'Ouest, à Paris. 1 vol. in-8°, environ 650 pages et nombreuses gravures dans le texte. Prix, broché, 7 fr. 50, cartonné..... 8 fr. 50

(Paraîtra en novembre 1897.)

L'Ouvrier électricien (Guide-Manuel pratique de), par H. DE GRAFFIGNY. 1 vol. de 325 pages et 144 gravures dans le texte. Prix, broché, 4 fr. ; cartonné..... 4 fr. 50

Les Automobiles, *voitures, tramways et petits véhicules*, par DICK-FARMAN, ingénieur-mécanicien, avec une lettre-préface de M. le baron DE ZUYLEN, président de l'*Automobile-Club* de France. 1 vol. in-8°, 320 pages et 112 fig. dans le texte. Prix, broché, 5 fr. ; élégam. cart.. 6 fr.

***Manuel* du Mécanicien de chemin de fer**, par PIERRE GUÉDON, ingénieur, chef de dépôt principal de la traction mécanique à la Compagnie générale des Omnibus de Paris. 1 vol. in-8°, 250 fig. Prix, cart... 5 fr.